Über ein Nebenprodukt der Oxydation von m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure

nebst einem

Beitrag zur Kenntnis von Toluylnitromethan

Dipl.-Ing. HANS MEYER

Über ein Nebenprodukt der Oxydation von m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure

nebst einem

Beitrag zur Kenntnis von Toluylnitromethan.

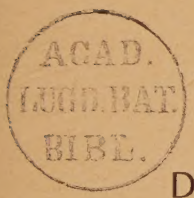
Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
[Doktor-Ingenieurs]

genehmigte



DISSERTATION

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur HANS MEYER
aus Karlstadt a. Main.

Referent:
Prof. Dr. GUSTAV SCHULTZ.

Korreferent:
Prof. Dr. ANDREAS LIPP.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1911.

MÜNCHEN
E. Hubers Buchdruckerei [Anton Hubers Erben].

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Gustav Schultz, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Der Firma Friedrich Witte, chemische Fabrik in Rostock und Bramow, möchte ich für die Überlassung des Ausgangsmaterials an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen.

Inhaltsübersicht.

I.

Über ein Nebenprodukt der Oxydation von -m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure.

Seite

Einleitung 9

Allgemeines über die Einwirkung von Salpetersäure auf -m-Xylol.

Ausgangsmaterial 13

a) Beschreibung 13
b) Fraktionierversuche 13
c) Reduktionsversuch: Auffindung von Toluylnitromethan 14
d) Einwirkung von Alkali 17
e) Ergebnisse 18

Analyse I.

a) Unlöslich in Alkali 19
Auffindung von Toluylaldehyd 20
„ „ asymetr. Nitro-m-Xylol . . . 21
b) Löslich in Alkali: Auffindung einer Toluylsäure . . 22
c) Ergebnisse 24

Analyse II.

1. Abscheidung der Toluylsäure und Bestimmung als -m-Derivat 26
2. Abscheidung des Aldehydes 28
3. Abscheidung von Toluylnitromethan 28
a) Löslich in Alkali. Abscheidung der Toluylsäure und Bestimmung derselben durch
α) Herstellung der Amide 30
β) Oxydation 30

Seite

b) Unlöslich in Alkali 32
α) Flüchtig mit Wasserdampf 33
β) Nicht flüchtig mit Wasserdampf 33
4. Ergebnisse 34

Analyse III.

Quantitative Bestimmung der Bestandteile 36
Zusammenfassung 41

II.

Zur Kenntnis von Toluylnitromethan.

a) Allgemeines 45
b) Reindarstellung 48
c) Beschreibung 49
d) Salze von Toluylnitromethan 53
-m-Toluylsäure aus Toluylnitromethan 63
Oxydation von -m-Toluylsäure 65

Über ein Nebenprodukt der Oxydation von -m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure.

Einleitung.

Allgemeines über die Einwirkung von Salpetersäure auf meta Xylol.

Über die Behandlung von -m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure finden sich in der Literatur wenig Angaben. Die betreffenden Versuche hatten fast immer den Zweck -m-Xylol von seinen Isomeren zu trennen und zu reinigen, nicht aber die Herstellung bestimmter Produkte zum Ziele.

In grösserer Anzahl finden sich Berichte über die Einwirkung starker Salpetersäure, sowie die von Salpeter-Schwefelsäure auf -m-Xylol; es wurde hiebei versucht, die im Teerxylol vorhandenen Isomeren des Xylols unterscheiden zu lernen und zu trennen,[1] [2]) oder es wurde bei der Nitrierung von gereinigtem -m-Xylol auf bestimmte Produkte hingearbeitet.[3]) [4]) Auch zur Bestimmung der Konstitution des -m-Xylols und seiner Isomeren wurden Nitrierversuche angestellt [5]) — Die Reaktionsprodukte waren Mono- Di- und Trinitroxylol; eine Angabe über entstandene Nebenprodukte oder eine Untersuchung derselben findet sich nicht vor.

Die erste Angabe über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf -m-Xylol findet sich 1868 in einer Arbeit

---

1) B. 3. 327. H. Rommier.
2) Ann. 133. 45. Beilstein.
3) B. 17. 2422. Grevingk.
4) B. 18. 2674. Nölting—Forel.
5) Ann. 148. 4. Fittig—Velguth.

von Fittig und Velguth[1]) „Über das Isoxylol", einen neuen, mit dem Xylol isomeren Kohlenwasserstoff. Bei angestellten Vergleichsreaktionen fanden diese Forscher, dass Xylol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Tl. Säure, 2 Tl. Wasser) leicht zu Toluylsäure oxydiert wird; als sie aber Isoxylol mit Salpetersäure von angegebener Konzentration erhitzten, war selbst nach zwei Tagen noch keine Einwirkung festzustellen. Nachdem sie diesen Versuch wiederholten und nach sechstägigem Erhitzen mit obiger Salpetersäure keine Einwirkung erzielten, fassten sie ihre Beobachtungen in dem Satze zusammen: „Wir glauben uns daher zu dem Schlusse berechtigt, dass das Isoxylol unter denselben Umständen, unter denen das Xylol leicht und rasch in Toluylsäure verwandelt wird, keine Spur von dieser Säure gibt und überhaupt nicht oxydiert wird. Ausser dem Benzol ist das Isoxylol, soweit uns bekannt, der einzige Kohlenwasserstoff der Benzolreihe, welcher dieses indifferente Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure zeigt".

Infolge dieser Feststellung wurde die angegebene Tatsache von vielen Forschern benutzt, um -m-Xylol von seinen Isomeren zu befreien.

Tawildarow[2]) scheidet Isoxylol aus Steinkohlenteerxylol durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure ab, Levinstein[3]) reinigt Teerxylol mit verdünnter Salpetersäure und beschreibt das Verfahren, A. Reuter[4]) Nölting - Forel[5]), A. Brückner[6]) schlagen den gleichen Weg ein, auch Wroblevsky[7]) und Ador—Rilliet[8]) bedienen sich zur Reinigung dieses Kohlenwasserstoffes der Methode von Fittig.

In keinem dieser Fälle wird aber von einer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf den zu reinigenden Kohlen-

[1]) Ann. 148. 9.
[2]) B. 2. 553.
[3]) B. 17. 444.
[4]) B. 17. 2028.
[5]) B. 18. 2674.
[6]) B. 9. 405.
[7]) B. 12. 1226.
[8]) B. 12. 2300.

wasserstoff selbst gesprochen, noch ein solches Einwirkungsprodukt erwähnt oder beschrieben.

Die erste Beobachtung der Bildung eines „Reaktionsproduktes" finden wir 1870;[1]) es wird dort angegeben: „Bei der Bearbeitung des rohen Xylols mit Salpetersäure erhielt Tawildarow durch Destillation mit Wasser eine Säure $C_8H_8O_2$, die verschieden war, von den drei bekannten Toluylsäuren. Diese Säure, von H. Tawildarow „Pseudotoluylsäure" benannt, schmilzt bei 85°; ihr Barytsalz krystallisiert in Blättchen." Wie aus späteren Versuchen hervorgeht, hatte Tawildarow -m- Toluylsäure, als auch -m- Xylol in Händen; die verwendete Säure, deren Konzentration nicht angegeben ist, wird wesentlich stärker gewesen sein, als sie von Fittig etc. zur Reinigung von -m-Xylol gebraucht wurde.

Aber auch mit verdünnter Säure wurde das angegebene Reaktionsprodukt bald hergestellt; dieses Verdienst gebührt A. Brückner.[2]) der darüber folgendes berichtet: Käufliches Xylol (aus Steinkohlenteeröl) wurde zunächst durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt (1 Vol. HNO_3, 3 Vol. Wasser) und der so vorbereitete Kohlenwasserstoff in geschlossenen Röhren in kleinen Portionen mit verdünnter Salpetersäure auf 130—150° ein, oder zwei Tage erhitzt. „Unter diesen Bedingungen geht die Oxydation des durch blosses Kochen mit verdünnter Salpetersäure nicht oxydierbaren -m-Xyloles leicht und sehr vollständig von statten. Nimmt man 1 Vol. Salpetersäure auf 1 Vol. Wasser, so erhält man neben wenig -m- Toluylsäure viel Isophtalsäure; wählt man das Verhältnis 1 Säure zu 1 Wasser, so erhält man ungefähr gleiche Mengen beider Säuren". — Dieser Versuch wurde von Ador und Rilliet[3]) wiederholt.

Nachdem die Bildung von Toluylsäure aus -m-Xylol durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure unter Druck bekannt war, gelang es A. Reuter[4]) diese Oxydation auch in offenen Gefässen auszuführen. Er kocht gereinigtes

---

[1]) B. 3. 869.
[2]) B. 9. 405.
[3]) B. 12. 2300.
[4]) B. 17. 2028

-m-Xylol mehrere Stunden mit Salpetersäure (2 Vol. Säure d. = 1,4 mit 3 Vol. Wasser verdünnt), bläst das oben stehende Öl im Dampfstrom ab und behandelt das Übergegangene wieder mit Salpetersäure gleicher Konzentration. Nach seiner Angabe genügen wenige Operationen um so 1 kg -m-Xylol in eine fast ganz erstarrende Masse zu verwandeln; Soda entzieht derselben eine grosse Menge Säure, die als -m-Toluylsäure festgestellt wurde.

Konowaloff veröffentlicht 1898 eine Arbeit: „Über die nitrierende Einwirkung von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe“ und bespricht dort in Kapitel 7 die nitrierende Einwirkung von Salpetersäure auf Methylbenzole.[1]) Von entstandenen Einwirkungsprodukten wird als einziges -m-Derivat, das aus -m-Xylol entstanden sein kann, Toluylnitromethan angegeben.[2]) Eine Analyse oder eine zusammenfassende Beschreibung weiterer Nebenprodukte wird auch hier nicht gegeben.

Ausser diesen finden sich in der Literatur keine Angaben über die Einwirkung von Salpetersäure auf -m-Xylol.

---

[1]) [2]) Journal der russisch chem. Gesellschaft 31. 254.

Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit diente ein von der Fabrik „Friedr. Witte, chem. Fabrik in Rostock und Bramow zur Verfügung gestelltes Öl: ein Nebenprodukt bei der Herstellung von Toluylsäure aus -m-Xylol durch zweitägiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Gewichtsteil HNO_3 v. 1,38 + 1 Gewichtsteil Wasser).

a) Beschreibung.

Das Ausgangsmaterial ist ein rotbraunes, trübes, schwerflüssiges Öl; sein scharfer Geruch erinnert lebhaft an den von Benzaldehyd oder Nitrobenzol. Nach längerem Stehen lässt sich die Bildung zweier Schichten beobachten: ein rotbraunes Öl setzt sich zu Boden, von einer dünnen wässrigen Schicht überdeckt. Bei langsamen Verdunsten hinterlässt letztere keinen Rückstand. — Das schwere, nun völlig klare Öl gibt beim Schütteln mit Wasser nichts an dieses Lösungsmittel ab, dagegen ist es sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform; nicht aber in jedem Verhältnis mischbar mit Petroläther oder Ligroïn. — Durch starke Abkühlung wird das Öl dickflüssig, eine Abscheidung fester Bestandteile findet dabei nicht statt.

b) Fraktionierungsversuche.

Der naheliegende Versuch einer fraktionierten Destillation des Öles misslang in Folge der leichten Zersetzlichkeit desselben oder eines seiner Bestandteile. Schon bei gelindem Erwärmen wurde die Farbe dunkler, bald trat leises Sieden ein, mit der Bildung weisser Nebel begann Selbstzersetzung, die sich rasch und heftig steigerte und unter Temperaturerhöhung bis 250 ° wurde der grösste Teil des Kolbeninhaltes übergeschleudert. Zurück blieb ein dickes braunes Öl, der übergeschleuderte Teil war von rotbrauner Farbe; die in

grossen Mengen sich bildenden weissen Nebel reizen die Schleimhaut äusserst heftig. Ein Fraktionieren des Öles unter Atmosphärendruck ist demnach ausgeschlossen.

Obwohl die angegebene Zersetzung schon bei 80° einsetzt, so kann bei vorsichtigem Arbeiten doch ein Teil des Öles mit Wasserdampf übergeblasen werden, ohne dass obige Erscheinungen sich zeigen. Es geht dabei ein hellgelbes Öl über, das sich am Lichte bald dunkler färbt und den schon am Rohöl festgestellten charakteristischen Geruch besitzt; zurück bleibt eine braune, geruchlose, zähflüssige Masse. Auf diese Weise wurden aus 150 g Rohöl : 80 g des angegebenen Destillates erhalten. Bei einem Versuch, dieses Öl zu fraktionieren, zeigten sich die gleichen Zersetzungserscheinungen wie beim Ausgangsprodukt.

Da auch eine Destillation im Vakuum ungünstig verlief, musste versucht werden eine Trennung der Bestandteile auf chemischem Wege herbeizuführen. Dazu war natürlich nötig über die chem. Natur des Öles oder eines der Bestandteile Aufschluss zu erhalten, um die sich bietenden Eigenschaften ausnützen zu können.

Die Entstehungsweise des Körpers, sein Gehalt an Stickstoff, sein Verhalten bei der Destillation lassen auf die Anwesenheit von Nitrokörpern schliessen. Die Reduktion des Rohöles sollte über die Natur derselben Aufschluss geben.

c. Reduktionsversuch.

Die Reduktion wurde mit Zinn und Salzsäure in der Weise vorgenommen, dass das zu reduzierende Rohöl (10 g) portionenweise in das heisse Reduktionsgemisch eingetragen wurde; kräftiges Umschütteln und schliesslich Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des Zinn sollte die Reduktion vervollständigen. Die Reduktionsmittel kamen im Überschuss zur Verwendung berechnet auf ein Mono nitro derivat des Xyloles.

Nachdem alles Zinn in Lösung war erstarrte nach dem Erkalten das Reduktionsgemisch zu einem halbfesten Gemenge mit einer gelblich gefärbten Krystallmasse erfüllt, darüber

gelagert war eine braune Schicht offenbar unangegriffenen Öles. Dieselbe liess sich leicht abtrennen, denn durch Zugabe von Wasser und Erwärmen gingen die Krystalle in Lösung. Nachdem diese Lösung alkalisch gemacht war liess sich daraus mit Wasserdampf ein helles Öl übertreiben, das intensiven lauchartigen Geruch besass und sich leicht in verdünnter Salzsäure löste. Daraus wurden durch langsames Verdunsten weisse Krystalle erhalten, nach Umkrystallisieren dieser aus Wasser zeigten sich zweierlei Formen: wenige, farblose prismatische Krystalle, die unscharf bei 220° schmolzen und nadelförmige Gebilde vom Schmelzpunkt 193/195° in grösserer Menge.

Der nach der Reduktion bleibende Ölrest konnte auch durch wiederholtes Behandeln mit Zinn und Salzsäure nicht weiter reduziert werden.

Durch diesen Versuch ist klar gelegt, dass durch Reduktion Amide erhalten werden können; zur Bestimmung derselben soll eine grössere Menge Öl reduziert werden. Um aber zunächst möglichst einheitliche Reduktionsprodukte zu erhalten, wurde nicht das ursprüngliche Öl, sondern der, aus demselben mit Wasserdampf flüchtige Anteil reduziert.

Die Reduktion wurde mit 100 g dieses Öles in gleicher Weise vorgenommen; auch hier blieb ein nicht mehr weiter reduzierbarer Rückstand. Derselbe ist nicht etwa unangegriffenes Öl, denn dieses ist mit Wasserdampf flüchtig, dem Reduktionsrückstand fehlt diese Eigenschaft; er bildet eine hellgelbe zähe Masse und wurde zunächst nicht weiter untersucht. — Nach dem Erkalten des Reduktionsgemisches schied sich das gebildete Zinndoppelsalz wieder in fester Form ab, wurde durch Zugabe von Wasser und Erwärmung in Lösung gebracht und von verunreinigendem unangegriffenem Öle durch Waschen mit Benzol befreit. Zur wässrigen Lösung des Salzes wurde Natronlauge gegeben bis fast alles Zinn wieder in Lösung war und die nun freie Base mit Wasserdampf als helles, stark aminartig riechendes Öl übergetrieben. Es löste sich leicht in verdünnter Salzsäure. Durch Einengen dieser Lösung wurde das Chlorhydrat in Form feiner, weisser verfilzter Nadeln erhalten, daraus mit Alkali abermals freigemacht, mit

Wasserdampf übergetrieben und mit Äther aus dem Destillat aufgenommen.

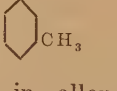
Nach dem Trocknen dieser Lösung und Vertreiben des Lösungsmittels ging der Hauptanteil der Base zwischen 195/199° über. Sie stellt ein farbloses Öl dar, zeigt starkes Lichtbrechungsvermögen und löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Der scharfe Geruch erinnert an den der niederen aliphatischen Amine. Mit Kalilauge und Chloroform tritt deutlich der Geruch von Karbylamin ein; die Base lässt sich nicht diazotieren. Das Chlorhydrat krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 206°, aus der nicht zu verdünnten Lösung desselben fällt das Chlorplatinat in goldgelben Blättchen. Bei 714 mm geht die Base zwischen 197/199° über. Eine Analyse gibt folgende Werte.

			Berechnet für $C_8H_{11}N$.
S = 0,1829	CO_2 = 0,5315	= 79,27% C	79,34%
	H_2O = 0,1510	= 9,23% H	9,09%
S = 0,1763	N = 18,7 cm³	= 11,65% N	11,57%
	714 mm, 19°		

Eine Platinbestimmung des Doppelsatzes ergab:

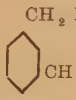
S = 0,3417 Pt = 0,1028 = 30,08%

Berechnet = 29,90%.

Nach diesen Bestimmungen kommt der Amidoverbindung die empirische Formel $C_8H_{11}N$ zu. Die angegebenen Eigenschaften, wie alkalische Reaktion, Geruch, Fehlen der Diazotierbarkeit lassen erkennen, dass die Amidogruppe sich in der Seitenkette befindet, sodass sich für unsere Verbindung unter Zugrundelegung einer -meta- Verbindung als Ausgangsprodukt folgende Formel ergiebt.  . Dieser Körper:

Aminotoluylmethan stimmt auch in allen Eigenschaften mit dem von Sommer[1]) zuletzt beschriebenen meta Xylylamin überein.

[1]) B. 33. 1074.

Diesem Amidotoluylmethan musste eine Nitroverbindung folgender Konstitution  zu Grunde liegen:

Toluylnitromethan. Dieser Körper wurde in sehr geringer Menge bereits von Heilmann[1]) aus Nitroxylalphtalid, von Wislicenus[2]) aus — Natrium-meta-Tolyl-isonitroacetonitril hergestellt und wurde von Konowaloff[3]) bei der Behandlung von -m- Xylol mit Salpetersäure beobachtet.

Toluylnitromethan ist eine aromatische Nitroverbindung, deren Nitrogruppe in der Seitenkette steht. Solche Stoffe können bei Einwirkung starker Alkalien in ihre „Aziform" übergehen, also sogenannte „Pseudosäuren" bilden und haben als solche die Fähigkeit Metallverbindungen einzugehen. Die entsprechenden Alkalisalze sind meist leicht löslich im Wasser. Es musste daher möglich sein, mit verdünntem Alkali dem Rohöl das Toluylnitromethan zu entziehen.

d) Einwirkung von verdünntem Alkali.

Durch den folgenden Versuch sollten diese Schlüsse auf den praktischen Erfolg hin untersucht, zugleich aber die Verhältnisse festgelegt werden, die sich bei Anwendung verdünnter Kalilauge gegenüber Natronlauge gleicher Konzentration ergeben.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst 50 g des mit Wasserdampf aus dem Rohöle flüchtigen Öles mit 300 cm^3 Kalilauge 1 : 6 während 6 h in der Maschine durchgeschüttelt und dann die erhaltene Lösung von nicht angegriffenem Öle im Scheidetrichter getrennt. Aus der klaren braunen wässrigen Lösung schieden sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gelbe Öltropfchen ab; im ersten Augenblick scheinbar auch ein fester Körper. Wurde das Ansäuren bei guter Kühlung vorgenommen, so wurde auch wirklich ein fester Körper erhalten, der aber nach kurzer Zeit wieder in ein rötlich gelbes Öl überging. Der Grund dieser Erscheinung ist später

[1]) B. 23. 3164.
[2]) B. 38. 502.
[3]) Zentralblatt 1899. I. 1237.

bei der Besprechung von Toluylnitromethan klargelegt. — Der so wieder gewonnene Nitrokörper wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren desselben schliesslich 24 g eines rotgelben leichtbeweglichen Öles erhalten.

In ganz gleicher Weise wurden 50 g Öl mit Natronlauge 1:6 behandelt. Während aber im ersten Falle wässrige Lösung und unangegriffenes Öl klar waren, zeigten sich hier beide Teile mit einem hellgelben flockigen Körper durchsetzt, der sich schliesslich an der Trennungsschicht als schmierige gelbe Masse absetzte. Als dann in gleicher Weise aus der alkalischen Lösung der Nitrokörper wieder gefällt wurde, ergaben sich hier nur 15 g gegenüber 24 g im ersten Falle.

Von dem erhaltenen Nitrokörper wurden 20 g mit Zinn und Salzsäure reduziert; die erhaltene Base erwies sich mit der, oben als Xylylamin festgestellten identisch.

e) Ergebnisse.

Die Ergebnisse vorstehender Versuche lassen sich kurz zusammenfassen wie folgt:

Eine fraktionierte Destillation ist ausgeschlossen.

Die Destillation bei Minderdruck ist umständlich, verläuft nicht glatt und gibt schlechte Resultate.

Durch Wasserdampf lässt sich ein hellgelbes Öl übertreiben, dasselbe erweist sich der Hauptsache nach als Toluylnitromethan.

Durch Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge ergibt sich die Möglichkeit einer Abscheidung des Nitrokörpers aus dem Rohöl.

Diese Abscheidung soll im folgenden Versuch vorgenommen werden: als Ausgangsprodukt dient jedoch gleich das ursprüngliche Öl, nicht wie oben der mit Wasserdampf flüchtige Teil desselben.

Analyse I.

300 g des Rohöles wurden mit einer auf 300 g Toluylnitromethan berechneten Menge Kalilauge 1 : 6 während 24 h ausgeschüttelt, die nach dem Absitzen nicht angegriffenen Öles erhaltene wässrige Lösung durch Ausschütteln mit Ligroïn geklärt und daraus der Nitrokörper wie oben mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trennen im Scheidetrichter ergaben sich 205 g klares rotbraunes Öl.

A.

Der in Alkali **unlösliche** Teil betrug 75 g und stellte ein schwer flüssiges Öl von brauner Farbe dar. Eine fraktionierte Destillation dieses Restes war nicht möglich, da dabei lebhafte Zersetzung eintrat; doch liess sich durch Destillation mit Wasserdampf eine Trennung erreichen. Ein hellgelbes, sich bald dunkler färbendes Öl ging über (40 g): der zähflüssige, tiefbraune Rückstand betrug 27 g.

Das Destillat zeigte den schon am Rohöl festgestellten charakteristischen Geruch nach Benzaldehyd. Da besonders verdünnte Salpetersäure auf die Seitenkette aromatischer Verbindungen auch oxydierend einzuwirken vermag, wäre in Anbetracht der Entstehung unseres Nebenproduktes die Anwesenheit eines Aldehydes auch erklärlich. Bei kräftigem Durchschütteln einer Probe des Öles mit der höchst konzentrierten Lösung von saurem Natriumsulfit erstarrte nach einiger Zeit das Gemisch und zeigte sich mit einer gelblich gefärbten Krystallmasse erfüllt. Durch Waschen mit Äther blieben feine weisse Krystalle zurück; durch Lösen derselben in Wasser, Zusatz von Alkali und Erwärmen trat der Geruch nach bitteren Mandeln deutlich hervor.

Es wurde auf Grund dieses Vorversuchs die Abscheidung des Aldehydes aus dem gesammten, von Toluylnitromethan befreiten, mit Wasserdampf flüchtigen Öle vorgenommen:

a) Abscheidung des Aldehydes.

Die gebliebenen 40 g Öl wurden mit ungefähr dem gleichen Volumen Äther verdünnt und mehrmals mit einer gesättigten Lösung von saurem Natriumsulfit durchgeschüttelt. Die sich abscheidenden Krystalle stellten, — nach dem Absaugen und Waschen mit Äther völlig von anhaftendem Öle befreit, — feine weisse seidenglänzende Nadeln dar. Diese saure Sulfitverbindung löste sich leicht im Wasser. Durch verdünntes Alkali frei gemacht, schied sich der Aldehyd in Form feiner Öltröpfchen ab, er wurde mit Äther aufgenommen und nach Trocknen der Lösung und Vertreiben des Lösungsmittels das bleibende Öl fraktioniert.

Der Hauptanteil ging zwischen 197°/198° und 716 mm über und stellte ein farbloses, sehr stark lichtbrechendes Öl dar. Der Aldehyd riecht intensiv nach bitteren Mandeln und zeigt neben der Addition von saurem Natriumsulfit, als allgemeine Reaktion auf Aldehyde auch die Reduktion ammoniakalkalischer Silberlösung.

			Berechnet.
S = 0,1521	CO_2.	0,4455 = 79,88 % C.	80,00 % C
	HO	0,0909 = 6,69 % H.	6,66 % H.

Der Aldehyd zeigt in allem die Eigenschaften des -m- Toluylaldehydes, den Bornemann nach der Etard'schen Reaktion aus -m- Xylol erhalten hatte.

Bei längerem Stehen an der Luft ging der Aldehyd in eine bei 107° schmelzende Säure -m- Toluylsäure über; was den abgeschiedenen Aldehyd entgültig als -m- Toluylaldehyd indentifizierte.

Der Aldehyd, den schon Etardt[1]), Bornemann[2]), Moritz und Wolffenstein[3]) sowie F. Sommer[4]) dargestellt haben, wurde als Produkt der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf -m- Xylol noch nicht festgestellt.

---

[1]) B. 14. 848.
[2]) B. 17. 1464.
[3]) B. 32. 2533.
[4]) B. 33. 1078.

b) Auffindung des asymetr. Nitro-m-xyloles.

Nachdem nun der Aldehyd isoliert und (in Form seiner sauren Sulfitverbindung) aus dem in Äther gelöstem Öle entfernt war, blieben nach Entfernen des Lösungsmittels noch 30 g eines rotbraunen Öles. Dasselbe liess sich nicht destillieren, was darauf zurückgeführt wurde, dass Toluylnitromethan durch die Behandlung mit Kalilauge nicht völlig entfernt worden war. Nach dem bisherigen Gang der Analyse musste sich auch der Nitrokörper in diesem Anteil befinden. Diese Vermutung wurde bestätigt, denn nach wiederholtem Ausschütteln mit Alkali ging der bleibende Ölrest ohne Zersetzung über und zwar sott nach wiederholtem Fraktionieren der Hauptanteil zwischen 230° und 240°. — Seine Analyse ergab folgende Werte:

				Berechnet
1. S = 0,1712	CO_2 = 0,4007	= 63,84 % C		63,57 % C
	HO = 0,0966	= 6,31 % H		5,96 % H
2. S = 0,1239	CO_2 = 0,2904	= 63,92 % C		
	HO = 0,0696	= 6,28 % H		

Die ungenauen Werte lassen erkennen, dass noch kein einheitliches Produkt vorliegt, trotzdem lässt sich für die Verbindung die empirische Formel $C_8 H_9 NO_2$ aufstellen.

Von den 4 möglichen Formen der Mono-Nitroderivate von -m-Xylol ist -m-Toluylnitromethan bereits entfernt; unter den übrigen 3 Isomeren musste sich durch Überführung in die entsprechenden Amidoverbindungen eine Bestimmung treffen lassen.

Die Reduktion wurde mit Ziun und Salzsäure vorgenommen, das entstandene hellgelbe Zinndoppelsalz mit Kalilange zerlegt, die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen getrocknet und fraktioniert.

S = 0,1264	CO_2 = 0,3673	= 79,25 % C	79,34 % C
	HO = 0,1034	= 9,15 % H	9,09 % H
S = 0,1713	N = 18,1 cm^3	11,63 % N	11,57 % N
	714 mm 20°		

Dieser Zusammensetzung entspricht ein Körper mit der Molekularformel $C_8 H_{11} N$; oder da es sich um eine aromatische Amidoverbindung handeln muss $C_8 H_9 NH_2$.

Durch folgende Tatsachen gelang es, von den drei noch möglichen Formen eines Amino-m-Xyloles eine als die vorliegende zu bestimmen:

1. Die Amidoverbindung geht zwischen 212°/214° bei 719 mm über, wodurch die Anwesenheit von „5 Amino 1—3 Xylol" mit einem Kochpunkt 220°/221° sehr unwahrscheinlich erscheint.
2. „4 Amino 1—3 Xylol" unterscheidet sich von seinen beiden Isomeren durch die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit seines essigsauren Salzes.[1]) Als nun die Base mit starker Essigsäure versetzt wurde löste sie sich zunächst auf, nach 24h Stehen aber war fast die ganze Masse erstarrt, unter Bildung gut ausgebildeter langer Nadeln, die in Krystallform und Schmelzpunkt mit essigs. 4 Amino 1—3 Xylol übereinstimmten.
3. Der Schmelzpunkt des schön krystallisierenden Chlorhydrates der Base wurde übereinstimmend mit dem von Ullmann für salzsaures 4 Amino 1—3 Xylol angegebenen gefunden.

Nach diesen Feststellungen ist das Reduktionsprodukt als 4 Amino 1—3 Xylol bestimmt, dem das asymetrische Nitro-m-xylol zu Grunde gelegen sein muss.

B.

Der in Alkali **lösliche** Anteil berechnet sich nach Abzug des nicht in Lösung gegangenen Öles zu 300—75 = 225 g; aus der alkalischen Lösung fiel mit verdünnter Schwefelsäure der Nitrokörper wieder aus und zwar wurden nach dem Waschen mit Wasser davon 205 g als rotbraunes Öl erhalten. Durch das Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure wird also der Nitrokörper nicht restlos wiedergewonnen; es macht sich bei dieser Operation auch ein aldehydartiger Geruch und solcher nach Stickoxyden bemerkbar.

---

[1]) Limpach; Friedländer Teerfarben I. 19.

Zur Reinigung wurde der Nitrokörper mit Wasserdampf destilliert; nach zweitägiger Destillation waren 145 g gelbes Öl flüchtig gegangen, zurück blieben 50 g einer braunen dicken Masse, die nach dem Erkalten zähflüssig wurde und nach kurzer Zeit erstarrte. Das gelbrote Destillat war Toluylnitromethan, der erhaltene Rückstand wurde einer weiteren Untersuchung unterworfen.

Einer fraktionierten Destillation ist der Körper nicht zugänglich; die heftige Zersetzung, die er dabei erleidet, ist zweifellos noch vorhandenem Toluylnitromethan zuzuschreiben. Auch mit den verschiedenartigsten Lösungsmitteln liess sich eine Trennung oder Abscheidung einzelner Bestandteile nicht erreichen. Nach wiederholtem Auskochen mit verdünnter Kalilauge blieb jedoch ein Rest, frei von Toluylnitromethan, der nach sorgfältigem Trocknen sich im Vakuum destillieren liess. Es gingen dabei zunächst etwas Feuchtigkeit und einige Tropfen hellgelbes Öl über, bei weiterer Temperatursteigerung destillierte schliesslich bei 140/180° und 20 mm ein hellgelbes Öl, das nach kurzer Zeit in der Vorlage reichlich Krystalle abschied.

Als Rückstand blieb im Kolben eine schwarze dicke Masse, die nach dem Erkalten völlig erstarrte; durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln liess sich ein weiterer Bestandteil daraus nicht isolieren.

Die aus dem Destillat erhaltenen Krystalle konnten durch Abpressen auf Ton fast völlig von anhaftendem Öle befreit werden; sie schmolzen unter Wasser, lösten sich dabei merklich und schieden sich beim Erkalten in weissen Nadeln ab, die den E.P. 87° zeigten. Die Krystalle lösten sich auch in verdünnter Soda unter Entwicklung von Kohlendioxyd, aus der alkalischen Lösung fiel mit verdünnter Schwefelsäure ein weisser krystallinischer Körper aus, der den gleichen Schmelzpunkt 87/88° zeigte. Die gesamte Substanz, die sich durch diese Eigenschaft als Säure zu erkennen gibt, wurde nun auf diese Weise gereinigt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 90/91 und veränderte sich nicht durch weitere Krystallisation.

			Berechnet
1. S = 0,1526	CO_2 = 0,3965	= 70,86 % C	70,6 % C
	HO = 0,0922	= 6,75 % H	5,9 % H
2. S = 0,1454	CO_2 = 0,3805	= 71,37 % C	
	HO = 0,0784	= 6,03 % H	

Diese Zusammensetzung ergibt eine Molekularformel $C_8 H_8 O_2$, welcher eine Toluylsäure $C_7 H_7 COOH$ entsprechen würde. Die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform weisen ebenfalls auf -m-Toluylsäure hin, während die noch ungenauen Analysenresultate und der Schmelzpunkt, der fast 20° zu tief gefunden wurde, noch nicht einheitliches Material erkennen lassen. Durch mehrfaches Umkrystallisieren änderte sich jedoch der Schmelzpunkt nicht.

In Folge geringer Substanzmenge konnte eine weitere Reinigung und Bestimmung des Körpers in dieser Probe nicht erfolgen.

c) Ergebnisse der I. Analyse.

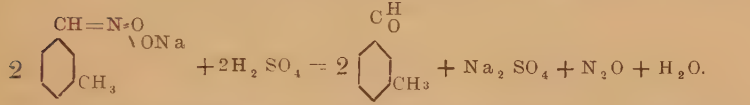
Um einen kurzen Überblick zu gewinnen: Durch Ausschütteln mit Alkali lässt sich Toluylnitromethan aus dem Reaktionsgemisch entfernen; der Rest erweist sich nach dieser Trennung gegen weitere Eingriffe zugänglich. Auf diese Weise wurden bis jetzt folgende Körper aufgefunden:

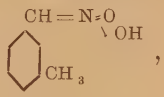
1. -m-Toluylnitromethan,
2. -m-Toluylaldehyd,
3. asym. -m-Nitroxylol,
4. Toluylsäure und zwar wahrscheinlich -m-Toluylsäure.

Die zuletzt aufgefundene Toluylsäure fand sich in dem Harzrest, der bei der Destillation des aus der alkalischen Lösung gefällten Nitrokörpers sich bildet. Es ist die Frage nicht von der Hand zu weisen, ob diese Säure von Anfang an als solche im Rohöl vorhanden war, sie konnte auch im Laufe der Analyse entstanden sein und zwar auf folgende Weise:

1. Aus dem im Rohöl vorhandenen Toluylaldehyd, welcher welcher der Oxydation sehr leicht zugänglich ist, z. B. durch das Schütteln mit Alkali.

2. Der Nitrokörper wird aus seiner alkalischen Lösung durch Schwefelsäure nicht vollständig wiedergewonnen. Es bilden sich Nebenprodukte, unter anderem wird der Geruch von Stickoxyden und Toluylaldehyd deutlich wahrgenommen. Letzterer kann sich nach einem analogen Vorgang bilden, wie er bei der Zersetzung von Natrium-Nitroäthan festgestellt wurde.



Der entstehende Toluylaldehyd kann nun leicht durch die primär entstehende freie Pseudosäure  , die ein starkes Oxydationsmittel sein muss, sowie durch entstehende Stickoxyde zu Toluylsäure oxydiert werden.

In der folgenden Analyse soll

1. diese Frage entschieden werden. Ist Toluylsäure von Beginn im Rohöl vorhanden, so muss sie sich mit Sodalösung wenigstens zum Teil entziehen lassen. Da Toluylnitromethan nur gegenüber starken Alkalien als Säure wirkt, ist nicht zu erwarten, dass mit Soda grössere Mengen des Nitrokörpers in Lösung gehen.
2. In der vorhergehenden Untersuchung konnte Toluylnitromethan mit Alkali nicht vollständig entfernt werden; in der folgenden Analyse sollte mit Alkali steigender Konzentration eine möglichst vollständige Abscheidung versucht werden.
3. Der Aldehyd sollte vor Abscheidung von Toluylnitromethan entfernt werden, um ihn der Einwirkung von starkem Alkali zu entziehen.

Analyse II.

I. Abscheidung der Toluylsäure.

Zur Entfernung der Säure wurde das zur Untersuchung kommende Rohöl mit verdünnter Sodalösung je zweimal während 6 Stunden kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit setzte sich unangegriffenes Öl zu Boden und war im Scheidetrichter leicht von der überstehenden Schicht zu trennen. Aus der so erhaltenen schwach gelb gefärbten wässrigen Lösung, die auf ¼ ihres Volumens eingeengt und mit Ligroïn geklärt wurde, sollte durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure die Toluylsäure in Freiheit gesetzt werden; beim Ansäuren ergab sich jedoch nur eine geringe Ausscheidung weisser Flocken und öliger Partikelchen. Aus diesem Gemenge ging mit Wasserdampf wenig eines hellgelben Öles über, ausserdem ein fester weisser Körper, der teilweise als solcher im Kühlrohr erstarrte, teilweise nach einigen Tagen aus dem Destillat sich abschied. Das übergegangene hellgelbe Öl war leicht als Toluylnitromethan festzustellen; dieser Körper erleidet also auch mit verdünnter Sodalösung teilweise Salzbildung.

Aus dem gelben breiartigen Gemenge von Säure und Toluylnitromethan konnte nach Lösen in verdünnter kalter Soda und Klären der Lösung mit Ligroïn durch Schwefelsäure ein reineres Produkt gefällt werden, das nach dem Trocknen auf Ton weisse, bei 76° schmelzende Krystalle bildet. Die Säure destillierte bei 260°, der Schmelzpunkt des körnig krystallinisch erstarrenden Destillates lag bei 84°. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser bildeten sich weisse prismatische Krystalle, die sich zu langen spiessigen Gebilden zusammenlagerten und bei 93° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht durch wiederholtes Umkrystallisieren.

				Berechnet
S = 0,1113	CO_2 = 0,2873	%C = 70,40		70,59
	HO = 0,0596	%H = 5,99		5,88

Die Elementaranalyse weist auf eine Verbindung $C_8H_8O_2$, der als Säure die empirische Formel C_7H_7COOH zukommt. Von den 3 möglichen Isomeren der Toluylsäuren ist, dem Ausgangsprodukte nach, -m-Toluylsäure zu erwarten; diese zeigt jedoch einen weit höheren Schmelzpunkt 108/109° im Vergleich zu unserer, bei 93° schmelzenden Säure.

Da sich derselbe auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht änderte, auf diese Weise sich also eine weitere Reinigung nicht erzielen liess, wurde dieselbe auf dem Wege über das Baryumsalz versucht. Zu diesem Zweck wurde die Säure in heissem Wasser gelöst, längere Zeit mit Baryumkarbonat gekocht und noch heiss filtriert; aus dem Filtrat wurde durch fraktionierte Krystallisation das Baryumsalz in Form deutlicher Blättchen erhalten. Aus der Lösung dieses Salzes mit Säure frei gemacht, fiel Toluylsäure in weissen krystallinischen Flocken aus: durch Umkrystallisieren aus mässig verdünnter Essigsäure entstanden sehr lange spiessige Krystalle. Diese langen Formen bilden sich durch Aneinanderlagern kurzer dicker Prismen, wie unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen ist. Die so erhaltene Säure schmolz scharf bei 106/107°, während Kellas[1]) den Schmelzpunkt mit 108/109° angibt.

Um noch einen entscheidenden Beweis für die -meta-Stellung der Seitenkette zu liefern, sollte die Säure der Oxydation unterworfen werden. Diese wurde in alkalischer Lösung vorgenommen und zwar kamen auf 2 g Säure 4,8 g Permanganat zur Verwendung. Nach fünfstündigem Erhitzen am Wasserbad war die rote Farbe verschwunden; das Filtrat, von abgeschiedenem Braunstein befreit, war klar und farblos und ergab beim Ansäuren einen weissen flockigen Niederschlag. Nach dem Umkrystallisieren desselben aus heissem Wasser wurden feine, weisse, nadelförmige Krystalle erhalten, dieselben schmolzen noch nicht bei 310° und sublimierten bei weiterem Erhitzen. Vor dem Sublimieren trat deutliches

[1]) Kellas: Zeitschrift f. physk. Chemie 24, 121.

Schmelzen ein. Die Eigensehaften und die Zusammensetzung charakterisieren die Säure als Isophtalsäure.

			Berechnet $C_8H_6O_4$
S = 0,1472	CO_2 = 0,3110	= 57,62 % C	57,83 % C.
	HO = 0,0485	= 3,68 % H	3,61 % H.

Mit diesen Feststellungen ist die Identität der durch Soda isolierten Säure mit -m-Toluylsäure erwiesen.

2. Abscheidung des Aldehydes.

Die Abscheidung des Aldehydes sollte bei dieser Analyse einer weiteren Behandlung mit Alkali vorausgehen. Es wurde zu diesem Zwecke das beim Ausschütteln mit Soda zurückbleidende Öl mit Wasser gewaschen, dann mit Äther verdünnt und mit einer höchst konzentrierten Lösung von saurem Natriumsulfit in der Maschine kräftig durchgeschüttelt. Da das Absaugen der sich schnell abscheidenden sauren Sulfitverbindung umständlich und verlustreich ist, wurde durch Zugabe von Wasser und Schütteln dieselbe in Lösung gebracht. Der bleibende Ölrest wurde noch zweimal in gleicher Weise behandelt, die erhaltenen wässrigen Lösungen vereinigt, daraus mit Alkali der Aldehyd frei gemacht, mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat ausgeäthert, getrocknet und fraktioniert wie sonst.

3. Abscheidung von Toluylnitromethan.

Der von Säure und Aldehyd befreite Ölrest sollte nach der vorhergehenden Untersuchung noch Touluylnitromethan und asymetrisches Nitro-m-xylol enthalten. Ersteres sollte nun durch Ausschütteln mit Alkali steigender Konzentration möglichst vollständig entfernt werden. Zur Anwendung kamen nacheinander Kalilauge 1 : 9, 1 : 7, 1 : 6; bei einer weiteren Einwirkung von Lauge 1 : 6 ging nichts mehr in Lösung: zurück blieb ein tiefbraunes dickflüssiges Öl.

A.

In Alkali löslich.

Aus den vereinigten alkalischen Lösungen fiel mit verdünnter Schwefelsäure der Nitrokörper als leichtbewegliches

rotbraunes Öl aus, er wurde mit Wasser tüchtig gewaschen und mit Wasserdampf Toluylnitromethan übergetrieben. Die Destillation war erst nach 2 Tagen beendet. Das Destillat zeigte sich als fast reines Toluylnitromethan und ging im Vakuum bis auf einen kleinen Rest zwischen 123°/125° und 11 mm über.

Zurück blieb eine dicke, tiefbraune Masse, die nach mehrtägigem Stehen fast völlig erstarrte. Eine Probe dieses Rückstandes im Vakuum destilliert, ergab das gleiche Resultat der vorhergehenden Untersuchung I: eine bei 90° schmelzende Säure.

Durch das Ausschütteln des Rohöles mit Soda bei Beginn der Analyse war es also nicht gelungen die Säure vollständig zu entfernen. Der zähe Rückstand hält die Säure so sehr fest, dass es auch durch Kochen mit verdünntem Alkali nicht möglich war grössere Mengen derselben in Lösung zu bringen. Da noch vorhandenes Toluylnitromethan ein Fraktionieren bei Atmosphärendruck unmöglich machte, musste der gesamte harzige Rest der Destillation im Vakuum unterworfen werden.

Bei sehr vorsichtig gesteigerter Temperatur gelingt es zunächst festgehaltenes Wasser und den Nitrokörper überzutreiben, bei 11 mm geht dann zwischen 130 und 180° ein dickes gelbes Öl über, das in der Vorlage zu einer breiigen Masse erstarrt; zwischen 180° und 240° destilliert dann noch wenig eines dicken gallertartigen Öles. Als Rückstand blieb eine, nach dem Erkalten völlig erstarrende schwarze Masse, aus der ein weiterer Körper nicht mehr isoliert werden konnte.

Die Hauptfraktion wurde durch Abpressen auf Ton von öligen Bestandteilen befreit, dann durch Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Schwefelsäure, schliesslich noch durch Destillation weiter gereinigt. Der Körper ging bei 261°/264° über und erstarrte zu einer weissen krystallinischen Masse; der Schmelzpunkt lag bei 80°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man lange spiessige Krystalle, die in ihrem Aussehen völlig denen von -m- Toluylsäure gleichen und den Schmelzpunkt 95° zeigen

			Berechnet $C_8 H_8 O_2$
S = 0,1603	CO_2 = 0,4143	= 70,49 % C	70,58.
	H_2O = 0,0863	= 6,02 % H	5,88.

Da die erhaltene Säure mit ihrem Schmelzpunkt 95° wesentlich von dem der -m- Toluylsäure abweicht, die Zusammensetzung jedoch damit übereinstimmt, so lag die Vermutung nahe, dass die Verunreinigung durch ein Isomeres und zwar wahrscheinlich durch -o- Toluylsäure mit dem Schmelzpunkt 104° verursacht werde.

Eine Entscheidung darüber musste sich durch Überführung der Säure in die Amide treffen lassen, da sich diese Körper durch ihre Schmelzpunkte mit 143° für -o- = und 97° für -m- Toluylsäureamid wesentlich unterscheiden. Zur Verwendung kam die Säure wie sie durch Vakuumdestillation und einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhalten wurde.

α) Herstellung der Säureamide.

Die zunächst notwendige Überführung in die Chloride geschah nach den Angaben von A. Klages[1]): demnach wurden 10 g Säure in 40 g Chloroform gelöst, 18 g Phosphorpentachlorid anteilweise eingetragen und dann noch auf dem Wasserbade ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde Chloroform zum Teil abdestilliert und dann die klare Lösung im Vakuum fraktioniert. Bei ca. 100° ging das Säurechlorid unter 20 mm als farbloses Öl über.

Zur weiteren Herstellung des Amides ergab sich folgender Weg als der Beste: Das Chlorid wurde im gleichen Volumen Äther gelöst und unter lebhaftem Umrühren in eine Mischung von gestossenem Eis und konzentriert Ammoniakwasser eingetragen. Das so erhaltene Amid schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 96/97°. Es ist damit das Amid der -meta- Toluylsäure gekennzeichnet; ein höher schmelzendes Amid, wie es ortho-Toluylsäure verlangt, wurde nicht beobachtet.

β) Oxydation des vermutlichen Säuregemisches.

Auch die Oxydation des Säuregemisches musste Aufschluss über eventuell vorhandene Isomere geben:

---

[1]) B 32. 1560.

1. Durch Oxydation mit Chromsäure wird -o-Toluylsäure vollständig verbrannt, sodass nur Isophtalsäure zu erwarten ist; während
2. durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Isophtalsäure auch Phtalsäure bei Anwesenheit von -o-Toluylsäure sich bilden musste.

Oxydation mit Chromsäure.

Nach C. Weith[1]) kamen auf 1,3 g Säure, 4 g Bichromat, 6 g Schwefelsäure mit 19 ccm Wasser zur Verwendung; dieses Oxydationsgemisch wurde 8^h unter Rückfluss erhitzt und dann mit Wasserdampf Spuren unangegriffener Säure übergetrieben. Durch Kochen des Rückstandes mit Ammoniak und Versetzen der erhaltenen klaren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die gebildete Säure in weissen Flocken ab, sie wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Nach Umkrystallisieren aus heissem Wasser ergaben sich kleine, weisse, unter dem Mikroskop nadelförmig erscheinende Krystalle, dieselben schmolzen über 320° und sublimierten dann sofort. Durch diese Eigenschaften lässt sich die gebildete Säure als Isophtalsäure erkennen.

		Berechnet:
S = 0,1264	CO_2 = 0,2674 = 57,70% C	57,83
	HO = 0,0419 = 3,70% H	3,61

Oxydation mit Permanganat.

Zu dieser Oxydation wurden 2 g der unreinen Säure in Soda gelöst und mit einer Lösung von 4,8 g Permanganat 6^h auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung, die nach dem Entfernen von abgeschiedenem Braunstein klar und farblos war, schied bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure die gebildete Säure in weissen Flocken ab, sie wurde abgesaugt und gewaschen. Mit Wasserdampf liess sich daraus noch unangegriffene Säure übertreiben, dieselbe zeigte die Krystallform der -m-Toluylsäure, schmolz jedoch bei 112°. Durch Umkrystallisieren des Oxydationsproduktes aus heissem Wasser ergaben sich kleine nadelförmige Krystalle, die denen von Isophtalsäure glichen und vor dem Sublimieren schmolzen.

[1]) B. 8. 721.

Phtalsäure, die durch ihren Schmelzpunkt und ihre Reaktionen leicht zu erkennen gewesen wäre, konnte nicht festgestellt werden.

Durch das Säureamid und durch die Oxydation zu Isophtalsäure ist die bei 95° schmelzende Säure unzweifelhaft als -meta- Toluylsäure festgestellt.

Mit den beiden Versuchen ist weiter bewiesen, dass Isomere der -m- Toluylsäure als verunreinigende Bestandteile nicht in Betracht kommen.

-m- Toluylsäure scheint demnach selbst durch so geringe Verunreinigungen wie sie durch die Analyse nicht mehr zum Ausdruck kommen eine weitgehende Änderung ihres Schmelzpunktes zu erleiden, wie es auch für die homologe Benzoesäure bekannt ist. Das kommt auch in der Literatur der -m- Toluylsäure zum Ausdruck, wo Schmelzpunkte von 73° bis 112° angegeben sind.

Merkwürdig ist, dass ein bei der Oxydation mit Permanganat unangegriffen gebliebener Teil der Säure bei 112° schmolz, wie es auch O. Jacobsen [1]) in gleicher Weise beobachtet hat. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt aber bei 106/107°.

B.

In Alkali unlöslich.

Der bei der Behandlung mit Alkali unangegriffen gebliebene Teil ist ein tiefbraunes schwer bewegliches Öl. Nach dem Gang dieser und den Ergebnissen der letzten Analyse sollte dieser Rest nur mehr aus asymetr. Nitro -m- Xylol bestehen. Allein schon durch den Geruch gibt sich die Anwesenheit von Aldehyd zu erkennen, der also durch Ausschütteln mit saurem Natriumsulfit nicht vollständig entfernt werden konnte. Nachdem jetzt aber die grosse Menge von Toluylnitromethan entfernt war, liess sich auf dem gleichen Wege eine vollständige Abscheidung erzielen. Der Rest wurde mit Wasserdampf destilliert.

---

[1]) B. 14. 2347.

α) Flüchtig mit Wasserdampf.

Es ging ein hellgelbes leichtbewegliches Öl über, das sich nach kurzem Stehen dunkler färbte und nach sorgfältigem Trocknen schliesslich in folgende Fraktionen teilen liess:

1. Ein geringer Vorlauf 200—215°.
2. Ein kleiner Anteil 225—229°.
3. Die Hauptfraktion 236—239°.

Dieser letzte Anteil musste asym. Nitro-m-Xylol sein, das schon in Analyse I festgestellt wurde.

				Berechnet
S = 0,1348.	N = 11,4 cm³ 717 mm 18°	=	9,34% N.	9,28%

Die Fraktion II, ein hellgelbes leicht bewegliches Öl zeigte folgende Zusammensetzung:

S = 0,1293	CO_2 = 0,3011	=	63,50% C	63,57% C
	H_2O = 0,0703	=	6,08% H	5,96% H
S = 0,2018	N = 16,9 cm³ 718 mm 17°	=	9,33% N	9,28% N

Dieser Zusammensetzung entspricht ebenfalls ein Körper mit der empirischen Formel $C_8 H_9 NO_2$. Dem Siedepunkt nach liegt also hier das vizinale Nitro-m-Xylol vor. Einen weiteren Beweis dafür zu liefern z. B. durch Reduktion des Nitrokörpers war in Folge seiner geringen Menge nicht möglich.

β) Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Bei der Destillation des in Kalilauge nicht löslichen Teiles mit Wasserdampf bleibt ein schwarzes dickes Öl zurück, das sich nicht ohne Zersetzung destillieren lässt. Der störende Bestandteil ist neben sehr zäh festgehaltener Feuchtigkeit besonders Toluylnitromethan. Im Vakuum lässt sich wohl eine Destillation durchführen, doch auch hier bilden sich Zersetzungsprodukte in grosser Menge; der grösste Teil bleibt im Kolben als dickes zähes Öl zurück, das nach dem Erkalten zu einer schwarzen spröden Masse erstarrt. Das Destillat, ein dickes gelbes Öl geht nun auch bei Atmosphärendruck unzersetzt über und liefert folgende Fraktionen:

1. 240—270°
2. 270—300°

Aus beiden Teilen schieden sich nach längerem Stehen weisse Krystalle ab, diese Abscheidung wurde durch Reiben und starkes Abkühlen befördert.

Fraktion 1. erstarrte fast vollständig; die abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 92 °; die aus Fraktion 2. erhaltenen bei 94 °. Diese Anteile wurden einzeln aus heissem Wasser umkrystallisiert; sie zeigen dann die gleichen Formen: kurze, zu spiessigen Aggregaten aneinandergelagerte Prismen und den gleichen Schmelzpunkt 96/97 °. Da es sich offenbar um den gleichen Körper handelt, wurden die Anteile vereinigt: Schmelzpunkt 96 °. Durch Umkrystallisieren aus mässig verdünnter Essigsäure wurden die charakteristischen Krystalle der -m- Toluylsäure erhalten; sie schmolzen scharf bei 106 °.

			Berechnet
S = 0,1418.	CO_2 = 0,3668	= 70,55 % C	70,6
	HO = 0,0761	6,00 % H	5,9

4. Ergebnisse.

Die Ergebnisse dieser Analyse II lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

1. Die im Rohöl aufgefundene Säure wurde als meta-Toluylsäure festgestellt.
2. Es gelingt nicht, dem Rohöl diese Säure durch Schütteln mit Sodalösung zu entziehen.
3. Selbst durch Schütteln mit Alkali wird die Säure nicht völlig entfernt, wie durch ihre Auffindung in dem in Alkali unlöslichen Teil erwiesen ist.
4. Die vollständige Abscheidung des Aldehydes vor Entfernung des Toluylnitromethans gelingt nicht, ist verlustreich und verhindert nicht die Bildung harziger Bestandteile.
5. Neben asymetrischem Nitro-m-xyol wurde das vizinale Isomere aufgefunden.

Durch die beiden Analysen wurden folgende Körper aufgefunden:

1. -m- Toluylnitromethan.
2. -m- Toluylaldehyd.

3. -m- Toluylsäure.
4. asym. Nitro-m-xylol.
5. vizinales Nitro-m-xylol.

Diese Bestandteile möglichst quantitativ zu bestimmen, ist die Aufgabe der folgenden Analyse.

Die Ausführung wird allerdings sehr erschwert durch die im Laufe der Analyse sich bildenden harzigen Produkte; anderseits entstehen Verluste bei der Abscheidung von Aldehyd und bei der Entfernung von Toluylnitromethan, da bei Überführung des letzteren in das Kaliumsalz und darauffolgende Zersetzung der alkalischen Lösung der Nitrokörper nicht vollständig wieder zurückerhalten wird.

Analyse III.

Die Analyse soll in der Weise ausgeführt werden, dass zunächst Toluylsäure durch Schütteln mit Soda so weit wie möglich entfernt wird; daraufhin Toluylnitromethan mit Kalilauge. Im Gegensatz zur letzten Analyse soll dabei stets nur sehr verdünnte Lauge zur Verwendung kommen, da das sich bildende Kaliumsalz in starker Kalilauge schwer löslich ist und ausserdem eine Einwirkung starker Lauge auf den noch vorhandenen Aldehyd vermieden werden soll. Weiter soll der Aldehyd aus dem in Alkali unlöslichen Ölrest mit Wasserdampf übergetrieben und erst dann aus diesem Destillat als Doppelverbindung abgeschieden werden.

1. Abscheidung von Toluylsäure.

Zur Analyse kam 1 kg Rohöl. Es wurde nach dem Waschen mit Wasser 3 mal je 6 h mit 5 % Sodalösung geschüttelt; die jeweils zur Anwendung kommenden Laugen waren auf 60 g Toluylsäure berechnet. Aus den vereinigten Lösungen liess sich nach dem Einengen und Ansäuern Toluylsäure mit Wasserdampf übertreiben. Neben Toluylsäure waren mit Soda noch ca. 20 g Toluylnitromethan in Lösung gegangen. Die rohe Säure, ca. 30 g wurde wie früher gereinigt, nach dem Umkrystallisieren bleiben 18 g als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 84 °.

2. Abscheidung von Toluylnitromethan.

Nach früheren Beobachtungen gehen mit Kalilauge bis zu 70 % vom Öl in Lösung; das entspricht einem Gehalt von 700 g Toluylnitromethan, die zur Abscheidung 260 g KOH erfordern. Von diesen 260 g wurde eine wässrige Lösung 1 : 12 hergestellt; das Öl sollte mit Anteilen dieser Lauge die je 75 g KOH enthalten, so lange geschüttelt werden, bis

eine weitere Lösung nicht mehr eintritt. Das Schütteln wurde je 6 h durchgeführt und der bleibende Ölrest wieder in gleicher Weise behandelt.

Schon früher wurde beobachtet, dass die dabei erhaltenen Lösungen verschiedene Zusammensetzung zeigen, was sich durch die Farbe, sowie bei der Abscheidung des Nitrokörpers aus den betreffenden Lösungen erkennen lässt.

Aus diesem Grunde und um ein Bild vom Verlauf der Einwirkung von Alkali zu erhalten, wurden die verschiedenen alkalischen Lösungen nicht vereinigt, sondern aus den einzelnen Laugen der Nitrokörper getrennt abgeschieden. Es gibt sich dadurch folgendes Bild:

	Der Einwirkung von KOH unterworfen: g	Bleibender Ölrest g		Es gehen in Lösung g		Daraus mit Schwefelsäure g	
1.	920	750	als rotbraunes Öl	170	als hellgelbe Lösung	165	1
2.	750	655	„ „ „	95	„ gelbe „	90	2.
3.	655	525	„ braunrotes „	130	„ rotbraune „	120	3.
4.	525	340	„ braunes „	185	„ braune „	150	4.
5.	340	320	„ tiefbraunes „	20	„ hellbraune „	10	5.
6.	320	311	„ schwarzes „	9	„ gelbe „	5	6.
		Rest: 311		Summe 609		Summe 540	

Die 3 ersten Anteile waren von heller, rotbrauner Farbe. Die Abscheidung des Nitrokörpers ging daraus schnell und glatt von statten; das Öl setzte sich leicht ab, die darüber stehende Lösung war klar.

Im Gegensatz dazu färbten sich die zuletzt erhaltenen alkalischen Lösungen 4 mit 6 bald dunkelbraun, beim Ansäuern trat Entwicklung von Stickoxyden ein; das Öl schied sich nicht so glatt ab, es war dunkler, dickflüssiger, ausserdem entstanden harzige braune Abscheidungen. Es wurden deshalb die aus den Anteilen 1 mit 3, sowie 4 mit 6 gefällten Teile getrennt weiter verarbeitet.

A.

In Alkali löslich.

1.

Durch Vereinigung der aus den Lösungen 1 mit 3 gefällten Nitrokörper ergaben sich nach dem Waschen mit Wasser 375 g Öl und durch Destillation dieser mit Wasserdampf

a) ein wässriges Destillat,
b) 285 g rotgelbes Öl als Destillat,
c) 40 g zäher brauner Rückstand.

a) Aus dem wässrigen Destillat konnten nach weitgehendem Einengen unter Zusatz von Soda geringe Mengen Toluylsäure abgeschieden werden.
b) Das rotgelbe Öl war Toluylnitromethan.
c) Bei Analyse II wurde aus dem an gleicher Stelle erhaltenen Rückstand durch Destill. bei Minderdruck Toluylsäure isoliert. Da diese Operation bei Anwendung grösserer Mengen sehr umständlich ist, wurde versucht, mit überhitztem Dampf eine Trennung herbeizuführen. Auch bei längerer Einwirkung heissen Dampfes von 280°—300° ging nur sehr wenig eines braunen Öles über, das zu einer halbfesten mit Krystallen durchsetzten Masse erstarrte. Daraus, sowie aus dem wässrigen Destillat konnten nur ca. 1 g Toluylsäure gewonnen werden. Fast der gesamte Harzrest blieb als dickes braunes Öl zurück, aus dem nun wie früher bei Minderdruck Toluylsäure entfernt wurde. Das bei 14 mm zwischen 150°/180° übergehende Öl erstarrte in der Vorlage, nach Abpressen auf Ton und abermaligem Fraktionieren blieben 27 g Toluylsäure als weisses kryst. Pulver. Als Rückstand blieb eine schwarze kohlige Masse.

2.

Die Anteile 4, 5, 6 der alkalischen Lösungen färbten sich nach kurzem Stehen tiefbraun; mit Schwefelsäure wurden 165 g Öl abgeschieden, gewaschen und destilliert:

a) wässriges Destillat,
b) 45 g braunes Öl als Destillat,
c) 50 g dicker zäher Rückstand.

a) Aus dem wässrigen Destillat konnte 1 g Toluylsäure gewonnen werden.
b) Das flüchtige Öl setzte nach längerem Stehen dünne Nadeln ab, die sich als Toluylsäure erwiesen.
c) Auch hier konnte mit überhitztem Wasserdampf eine Trennung nicht herbeigeführt werden. Es musste daher der gesamte Harzrest bei Minderdruck destilliert werden, wobei der grösste Teil als verkohlte Masse zurückblieb. Aus dem Destillat wurden 18 g Toluylsäure erhalten.

Die Ergebnisse dieser stufenweisen Einwirkung von Alkali sind in folgendem Schema zusammengestellt:

	Mit KOH behandelt g	Rest g	In Lösung g	Daraus mit Schwefelsäure g		Destillat. g	Rückstand g	Säure g	Verlust g
1.	920	750	170	165					
2.	750	655	95	90	375 → Mit Wasserdampf destilliert	285	40	27	50
3.	655	525	130	120					
4.	525	340	185	150					
5.	340	320	20	10	165 →	45	50	18	70
6.	320	311	9	5					
		311	609	540	540	330	90	45	120

Man erkennt, dass durch die doppelte Umlagerung, die der Nitrokörper bei seiner Abscheidung erleidet und namentlich bei der folgenden Destillation mit Wasserdampf grosse Verluste entstehen. Die Abscheidung des Nitrokörpers vollzieht sich in den ersten Anteilen noch ziemlich glatt, während die Bildung harziger Produkte aus den zuletzt erhaltenen Lösungen in viel stärkerem Masse stattfindet. Hier entstehen auch bei

darauffolgender Destillation des gefällten Nitrokörpers auffallend grosse Verluste.

Die Bildung der harzigen Rückstände hat ihre Ursache auch in der leichten Zersetzlichkeit des Toluylnitromethans, wie sie in gleicher Weise beim Phenylnitromethan beobachtet wurde.

Es zeigt sich weiter, dass Toluylsäure ausserordentlich festgehalten wird und zunächst Toluylnitromethan, dann erst die Säure aus dem Rohöl in Lösung geht. — Auch durch mechanische Ursachen entstehen Verluste; so muss die Destillation 3 Tage fortgesetzt werden; beim Waschen und Abtrennen der Destillate geht Substanz verloren.

B.

In Alkali unlöslich.

Bei der Einwirkung von Kalilauge blieben 311 g ungelöst. Zur Zerstörung der Lauge wurde das Öl mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen; als Rest blieben 293 g eines braunschwarzen Öles.

1. Flüchtig mit Wasserdampf.

Aus dem Destillat, 108 g eines gelben rasch braun werdenden Öles, wurde wie früher der Aldehyd mit saurem Natriumsulfit abgeschieden und das sich bildende Doppelsalz mit Wasser in Lösung gebracht. Diese Operation wurde wiederholt, bis in der zuletzt erhaltenen Lösung Aldehyd nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Aus den Lösungen liess sich Toluylaldehyd wie früher abscheiden; der zwischen 197/199° übergehende Anteil betrug 28 g.

Der von Aldehyd befreite Rückstand, 67 g braunes Öl, wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Es gingen 42 g hellgelbes Öl über; die daraus erhaltene Fraktion 226°/238°, die aus einem Gemisch der früher festgestellten Nitroxylole besteht, betrug 29 g.

2. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Als in Alkali unlöslicher, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rest blieb schliesslich ein dicker, zäher schwarzer

Rückstand von 150 g, der sich nicht ohne Zersetzung destillieren liess. Bei 14 mm Druck gehen wohl bis 220° 36 g eines rotgelben Öles über, allein der grösste Teil bleibt als kohlige Masse zurück. Beim Fraktionieren des Destillates bleiben abermals Rückstände, aus dem zwischen 245/280° übergehenden Hauptanteil wurden abermals 12 g Toluylsäure gewonnen.

Zur Kenntnis von Toluylnitromethan.

A. Allgemeines.

Das in der Seitenkette einfach nitrierte Xylol ist in seinen 3 möglichen Isomeren bekannt.

1. -o-Tolylnitromethan.

Paul Goldberg hat im Jahre 1900 diese Verbindung zuerst aus Nitroxylalphtalid erhalten; er beschreibt diese Darstellung in einer Abhandlung: Über einige Abkömmlinge des -o-Xylalphtalides.[1]) W. Wislicenus und H. Wren[2]) stellten bald darauf, 1905 die gleiche Verbindung aus Natrium-o-Tolylisonitroacetonitril her, annalog wie es beim -meta-derivat näher beschrieben ist.

2. -p-Tolylnitromethan.

Gleichzeitig mit -m-Tolylnitromethan wurde die para-Verbindung von Konowalow[3]) beobachtet, wie er es in einer Abhandlung: „Über die Nitrierung der Methylbenzole und die Produkte dieser Nitrierung" beschreibt. W. Wislicenus und H. Wren[4]) geben die Darstellung dieses Körpers in der gleichen Arbeit: „Synthese von Arylnitro-methanen und symetrischen Stilbenderivaten", in der schon die -o-Verbindung erwähnt wurde.

3. -m-Tolylnitromethan.

Das letzte der 3 möglichen Isomeren, ist ebenfalls seit längerer Zeit bekannt. Die Verbindung wurde zuerst von E. Heilmann im Jahre 1890 beobachtet, bei einer Arbeit: Über -m-Xylalphtalid und seine Derivate.[5]) Heilmann behandelt Nitroxylalphtalid mit Kalilauge, erhält beim Erwärmen

---

[1]) B. 33. 2820.
[2]) B. 38. 502.
[3]) Chem. Zentralblatt 1899 I. 1238.
[4]) B. 38. 506.
[5]) E. Heilmann B. 23; 3157.

eine klare Lösung und erwartet nach Massgabe der Beobachtung am Nitrobenzalphtalid[1]) ein Salz von der Formel:

Er isoliert zwar das Salz nicht, beweisst aber seine Existenz aus der Natur der Spaltungsprodukte, indem beim Versetzen der Lösung mit einer der angewandten Lauge äquiv. Menge Salzsäure ein Niederschlag von Krystallen und öligen Partikelchen entsteht, wobei die festen Bestandteile als Phtalsäureanhydrid, die öligen als -m-Toluylnitromethan sich erweisen. Heilmann isoliert letzteres durch Übertreiben mit Wasserdampf und Ausäthern, stellt durch Analyse seine empirische Formel $C_8 H_9 NO_2$ fest und identifiziert den Körper als -m-Toluylnitromethan durch Überführen in sein Amin, das sich identisch erweist mit -m-Xylylamin, welches bereits von R. Brömme[2]) auf andere Weise erhalten wurde.

Toluylnitromethan wird beschrieben als ein etwas gelblich gefärbtes Öl, von eigentümlichem stechenden Geruch, dessen Zersetzlichkeit eine Destillation unmöglich macht Es wird angegeben, dass es sich leicht in sein Amin überführen lässt und die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosokörper zeigt.

Im Jahre 1898 veröffentlicht Konowalow eine Arbeit: „Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe“[3]) und stellt als Produkt der Nitrierung (von -m-Xylol) bei Benutzung von Salpetersäure d = 1,12 und 48stündiger Einwirkung bei 100° im geschlossenen Rohr unter anderem auch -m-Toluylnitromethan fest.

Er beschreibt diesen Körper wie folgt:[4])

Gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 140° bei 35 mm unter Zersetzung. D_0^0 = 1,1370, D_0^{20} 1,1197. Beim Stehen mit Chlorkalzium bildet sich -m-Toluylsäure. Das Kaliumsalz der Nitroverbindung wird mittels reinen KOH hergestellt und krystallisiert in gelben Blättchen. Das Natriumsalz, mit

[1]) S. Gabriel B. 18; 1253.
[2]) R. Brömme B. 21; 2071.
[3]) Konowalow: Journal der russ. chem. Gesellsch. 31. 254.
[4]) Konowalow: Zentralblatt 1899 I. 1237.

$NaOC_2H_5$ gewonnen, ist ein weisses Pulver. Das Kalziumsalz, aus wässriger Lösung der Kaliumverbindung durch Fällen mit $CaCl_2$ erhalten, ist ein weisses sehr beständiges Pulver. Das Baryum- und Strontiumsalz sind der Kalziumverbindung sehr ähnlich. Das braune Kupfersalz löst sich in Alkohol und Äther. Mit Salzsäure und Zinn erhält man aus Toluylnitromethan -m- Xylylamin. [1])

Während in den beiden angegebenen Arbeiten die Gewinnung von Toluylnitromethan nicht der eigentliche Zweck derselben war, wird von W. Wislicenns und H. Wren dieser Körper zum ersten Male bewusst dargestellt, und diese Darstellung in einer Arbeit: „Synthese von Arylnitromethanen und symetrischen Stilbenderivaten" beschrieben. [2]) Ausgehend vom -m- Xylylcyanid, wird mittels Äthylnitrat in Ätherlösung und Natriumalkoholat: Natrium-m-tolyl-isonitro-acetonitril hergestellt $CH_3C_6H_4C(CN):NOONa$ und aus dieser Natriumverbindung durch Kochen mit Natronlauge das Natriumsalz von -m- Tolylnitromethan erhalten. Beim Ansäuren dieser erkalteten Lösung fällt die Isonitroverbindung als weisser kryst. Niederschlag aus, durch Ausäthern und Reinigen desselben erhält man Tolylnitromethan.

Es wird beschrieben als gelbes Öl, das unter 19 mm Druck bei 128°/132° siedet. Die Gabriell'sche Reaktion führt zu einer prächtig blauen Färbung. Durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit kalter Säure kann man die Isonitroverbindung als farblosen, unbeständigen, krystallinischen Niederschlag erhalten, der eine dunkelrote Eisenchloridreaktion gibt. In dieser letzten Arbeit wird zum ersten Male die feste Isonitroverbindung erwähnt.

Eine andere Darstellung des Toluylnitromethanes ist nach dem gegenwärtigen Stand der Literatur nicht bekannt. Übereinstimmend mit den Angaben Konowalows, der die Bildung des Toluylnitromethanes beim Behandeln vom -m- Xylol mit Salpetersäure unter Druck beobachtet, wurde dieser Nitro-

[1]) Brömme B. 21; 2701. Zentralblatt 1988; 1356.
[2]) W. Wislicenns, H. Wren B. 38; 502.

körper auch in unserem Ausgangsprodukt gefunden, das ja seine Entstehung einem ähnlichen Prozess verdankt. Das aus dem Rohprodukt isolierte Öl (s. u.) wurde nochmals gereinigt und soll in Folgendem beschrieben werden. Die meisten, der bereits angegebenen Eigenschaften wurden bestätigt, eine Reihe neuer aufgefunden.

B. Reinigung.

Das aus dem Rohöl auf angegebene Weise gewonnene Toluylnitromethan ist noch verunreinigt Eine Reinigung durch Destillation bei Atmosphärendruck ist ausgeschlossen, auch bei Vakuumdestillation des noch unreinen Öles tritt geringe Zersetzung ein. Toluylnitromethan ist nun im Stande als „Pseudosäure" Salze zu liefern. Da sich aus diesen Salzen der wahre Nitrokörper wieder regenerieren lässt, wurde von dieser Eigenschaft zwecks Reinigung Gebrauch gemacht.

Dazu war es vor Allem nötig, ein für diese Umsetzung geeignetes und leicht rein zu erhaltendes Salz herzustellen. Diese Versuche sind weiter unten angegeben.

Aus dem noch unreinen Toluylnitromethan lassen sich durch direkte Einwirkung das Ammonium-, das Kalium- und das Natriumsalz gewinnen. Zweckmässig für die geplante Umsetzung erwies sich das Kaliumsalz; es ist beständig, einfach darzustellen und leicht rein, krystallisiert zu erhalten. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht unter gelinder Erwärmung ein Niederschlag von öligen Partikelchen und festen weissen Flocken, nämlich ein Niederschlag des flüssigen Nitrokörpers und der festen Isonitroverbindung. Nach kurzer Zeit lagert sich letztere in die flüssige Form des wahren Nitrokörpers um. Mit Wasserdampf wird jetzt der Nitrokörper abgeblasen, aus dem Destillate isoliert und mit Chlorkalzium getrocknet. Zum Schlusse wurden von dem so vorbereiteten Öl noch 50 g bei 11 mm destilliert. Das Ergebnis dieser Destillation zeigt, dass schon durch die angegebene

Reinigung ein fast völlig reines Produkt erhalten wird. Es gehen über:

Temperatur	mm		g
60. .	11	Spuren von Feuchtigkeit	
120. .	11	Einige Tropfen hellgelbes Öl	0,5
123/124. .	11	Regelmässiges gelbes Destillat	43.
124/125. .	11	Gelbes Öl	6.

Als Rückstand blieb eine Spur gelbbraunen Öles; offenbar das Produkt geringer Zersetzung. Den folgenden Beobachtungen lag die Fraktion 123/124 ° zu Grunde. Die Analyse dieses Öles zeigt folgende Werte:

			Berechnet
S = 0,1315	CO_2 = 0,3070	= 63,67 % C	63,57 % C
	H_2O = 0,0722	= 6,14 % H	5,96 % H
S = 0,1563	N cm^3 = 13,4	= 9,55 % N	9,27 % N
	t = 23°		
	mm = 719		

C. Beschreibung.

1. Der wahre Nitrokörper.

Toluylnitromethan ist ein leichtbewegliches, dünnflüssiges, lichtbrechendes Öl. Frisch dargestellt, d. h. frisch destilliert ist es von hellgelber Farbe, die sehr bald in ein schönes goldgelb übergeht. Nach längerem Stehen, namentlich beim Stehen am Licht wird die Farbe abermals dunkler, bis stets ein rotbraun gefärbtes Öl resultiert. Wird Toluylnitromethan im Dunkeln aufbewahrt, so tritt diese Farbenänderung sehr viel langsamer ein, kann jedoch auch auf diese Weise nicht vermieden werden. Das Öl hat einen eigenartigen Geruch, der an Benzaldehyd oder Nitrobenzol erinnert und sehr scharfen, brennenden Geschmack. In Wasser ist es in sehr geringem Masse löslich, dagegen in allen Verhältnissen mischbar mit den organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther,

Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Mässig ist die Löslichkeit in Petroläther und in Ligroin.

Bei 25 ° wird das bei Zimmertemperatur leicht flüssige Öl etwas dicker, es erstarrt jedoch nicht im Kältegemisch. Toluylnitromethan lässt sich bei Atmosphärendruck nicht destillieren. Beim Erhitzen des Körpers tritt sehr schnell Braunfärbung ein, damit beginnt Selbstzersetzung, die sich durch Wärmeentwicklung selbst steigert. Unter sehr beträchtlicher Temperaturerhöhung tritt starke Entwicklung von Stickoxyden und ein Geruch nach Benzaldehyd auf; dagegen lässt sich Toluylnitromethan bei Minderdruck destillieren, wobei die Verbindung zwischen 123 und 124 ° bei 11 mm glatt übergeht.

Die Dichte berechnet sich zu $D_4^{15} = 1{,}1218$; der Brechungsindex $n_0^{15} = 1{,}5302$. Demnach beträgt das molekulare Brechungsvermögen oder die Molekularrefraktion nach der Formel von H. Lorentz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 41{,}59$.

Konowalow[1]) gibt an, dass beim Stehen von Toluylnitromethan mit $Ca\,Cl_2$ sich -m-Toluylsäure bildet. Aus reinem Toluylnitromethan wurde nach 5monatlichem Stehen mit Chlorkalzium diese Säure nicht beobachtet. Konowalows Toluylnitromethan war jedenfalls von Anfang an mit Toluylsäure verunreinigt, deren Bildung durch die Darstellung aus -m-Xylol und Salpetersäure gegeben war. Dass diese Körper sich gegenseitig lösen und schwer zu trennen sind, ist aus der Analyse ersichtlich.

Eine physiologische Wirkung des Toluylnitromethans ist noch zu beachten. Wird der Dampf dieses Körpers eingeatmet, z. B. beim Abblasen mit Wasserdampf, so stellen sich bald Kopfweh und Schwindel ein; häufig entstehen heftige Atmungsbeschwerden, die jedenfalls in einer Reizung oder Entzündung der Atmungsorgane ihren Grund haben. Eine Entzündung und Anschwellen der Gesichtshaut, auch ein Abblättern derselben stellt sich dann meist am andern Tage ein.

---

[1]) Konowalow, Zentralbl. 1899 I. 1237.

2. Der Isonitrokörper.

Wird Toluylnitromethan mit starken Alkalien behandelt, so tritt Isomerisation ein, der Körper geht in seine -aci-

Form über:

zugleich tritt Salzbildung ein. Aus den entstehenden Salzen, deren Darstellung weiter unten besprochen wird, können sowohl die wahre Nitroform, als die -aci-form in freiem Zustande erhalten werden. Leitet man z. B. in die wässerige Lösung des Kaliumsalzes Kohlendioxyd oder versetzt man in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Fällung von öligen Partikelchen: den wahren Nitrokörper. Gibt man jedoch zur gekühlten Lösung des Kaliumsalzes verdünnte Schwefelsäure, so erhält man eine feste weisse krystallinische Füllung: die freie „aci" Form des Toluylnitromethans. Schnell abgesaugt und getrocknet, erhält man ein weisses Pulver, der Schmelzpunkt liegt bei 52°. Der Körper ist jedoch sehr wenig beständig, er wandelt sich bald in seine flüssige Form um. Schon nach einstündigem Liegen an der Luft ist dies in merklicher Weise der Fall, der Schwelzpunkt sinkt auf 45°, nach 3 h schon ist der grösste Teil des weissen Pulvers in das gelbe Öl übergegangen. Schneller vollzieht sich diese Umwandlung über Schwefelsäure und noch rascher im Vakuum.

Es ist leicht einzusehen, dass für eine Verbindung, die schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit sich in ihr flüssiges Isomeres umwandelt, der auf gewöhnliche Art gefundene Schmelzpunkt nicht der wahre ist. Zu seiner Ermittlung wurde der frisch bereitete und schnell getrocknete Azikörper im Schmelzpunktröhrchen in Schwefelsäure von 52° gebracht. Tatsächlich blieb die Verbindung ungefähr 1 Minute fest, dann trat bei weiterem Erwärmen bei 54° unter Schäumen ein Schmelzen ein. Diese gleiche Operation, bei 54° beginnend, wiederholt, wies in gleicher Weise auf den Schmelzpunkt 56°. Wird nun frisch bereitetes Isotolylnitromethan sofort auf diese Temperatur gebracht, so tritt sofort Schmelzen ein. Auf diese Weise konnte der Schmelzpunkt der Azi-

form = 56° wenigstens annähernd festgestellt werden. Offenbar bedeutet in diesem Falle der Schmelzpunkt den Umwandlungspunkt der festen Azi-Form in den wahren Nitrokörper.

Nach dem Ausfällen, Absaugen und Trocknen erhält man den Isonitrokörper als weisses Pulver. Löst man diese feste Form in Äther, so erhält man beim raschen Verdunsten der Lösung kleine Kryställchen. Grösser und schöner ausgebildet erhält man dieselben durch Verdunsten einer Ätherlösung nach Zusatz von etwas Ligroïn. Es bilden sich rhombische Krystalle und zwar kleine, schmale Täfelchen, die oft rosettenförmig zusammengelagert sind.

Die feste Aziform ist mässig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Ligroïn. Auch in diesen Lösungen tritt Isomerisation ein. Die Umwandlungsgeschwindigkeit fällt in der Reihenfolge folgender Lösungsmittel: Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, wie sich mit Hilfe der Eisenchloridreaktion leicht zeigen lässt. Gibt man nämlich zu Lösungen der Aziform in verschiedenen Lösungsmitteln einen Tropfen Eisenchlorid, so erhält man schöne, rotviolette bis rote Färbungen, die mit dem wahren Nitrokörper nicht erhalten werden. Sehr schöne tiefrote und klare Färbungen erhält man mit Eisenchlorid besonders dann, wenn man den Isonitrokörper in Chloroform oder Benzol löst. Neben der Natur des Lösungsmittels ist die Temperatur auf die Umwandlung des festen Isomeren von weitgehendem Einfluss und zwar in dem Sinne, dass Temperaturerhöhung diese Umwandlung stark beschleunigt. Eine Lösung der Aziform in Benzol zeigt nach dem Aufkochen mit Eisenchlorid keine Färbung mehr.

Zum Unterschied vom wahren Nitrokörper erhält man bei Zugabe von alkoholischem Ammoniak zur Ätherlösung der festen Form sofort eine weisse Fällung, während die Bildung dieses Ammonsalzes im ersten Falle erst nach einiger Zeit eintritt.

Leitet man in die Ätherlösung der Aziform trockenen Chlorwasserstoff, so erhält man bald eine blaugrüne, dann

hellblaue Färbung. Nach einiger Zeit verschwindet dieselbe und wird durch erneute Zugabe der Aziform zur farblosen Lösung wieder hervorgerufen. Diese Erscheinung ist analog der, beim Phenylnitromethan beobachteten.

Um die Reinigung von Toluylnitromethan auf dem oben angegebenen Weg durchführen zu können, musste vorher ein geeignetes Salz gefunden werden. Direkt aus Toluylnitromethan lassen sich das Ammonium, Kalium- und Natriumsalz erhalten, die übrigen Salze leicht aus dem gut krystallisierenden Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung.

D. Salze des Toluylnitromethan.

Ammoniumsalz.

Gibt man zu Toluylnitromethan starkes, wässriges Ammoniak, so beobachtet man nach einiger Zeit die Bildung kleiner Krystalle. Diese Abscheidung vermehrt sich rasch und unter merklicher Wärmeentwicklung tritt bald ein Festwerden der ganzen Masse ein. Das auf diese Weise erhaltene Ammonsalz ist stark mit unangegriffenem Toluylnitromethan verunreinigt und schwer zu reinigen.

Ändert man die Versuchsbedingungen und schüttelt wässriges Ammoniak mit der alkohol. Lösung von Toluylnitromethan, so erhält man zwar besser ausgebildete Krystalle, aber auch diese Methode eignet sich nicht zur Darstellung von grösseren Mengen, denn durch wiederholte Zugabe von wässrigen NH_3 scheidet sich Toluylnitromethan wieder in öligen Tropfen aus, das gebildete Salz verunreinigend. Sättigt man Alkohol mit trockenem Ammoniak und gibt diese Lösung zu Toluylnitromethan, das ebenfalls in Alkohol gelöst ist, so erscheint nach kurzer Zeit ein schön krystallisierter Niederschlag. Die Abscheidung vermehrt sich schnell, nach wenigen Minuten hat sich soviel Salz gebildet, dass die ganze Masse erstarrt. Der abgeschiedene Krystallbrei ist noch mit der alkoholischen Lösung von Toluylnitromethan durchsetzt, durch Absaugen, Abpressen und Waschen mit Äther kann man jedoch das Salz leicht reinigen.

Da das Salz in Äther sehr schwer löslich ist, wurde versucht durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Ätherlösung des Toluylnitromethans das Ammoniumsalz direkt auszufüllen. Dieser Versuch gelingt sehr gut, man erhält in kurzer Zeit einen Niederschlag von schön krystallisierten weissen Blättchen, aus dem durch Absaugen und Waschen mit Äther sehr schnell das reine Salz zu erhalten ist. Auf diese Weise ist das Ammoniumsalz am schnellsten und rein zu erhalten.

Da jedoch bei Darstellung grösserer Mengen grosse Verluste an Äther entstehen, wurde versucht die Methode dahin zu modifizieren, dass an Stelle von Äther ein anderes Lösungsmittel tritt, in dem Toluylnitromethan leicht, das Ammonsalz aber schwer löslich ist. Hiezu eignet sich besonders Benzol. Auch hier tritt durch Einleiten von trockenem Ammoniak bald die Abscheidung weisser glänzender Blättchen ein, in 15—20 Minuten ist der entstandene Krystallbrei so fest, dass beim Umkehren des Gefässes nichts ausläuft. Saugt man ab, so fällt aus dem Filtrat durch Einleiten von NH_3 abermalz Salz aus; man wiederholt die Operation, bis eine weitere Fällung mit NH_3 nicht mehr entsteht. Das abgesaugte Salz wurde zur weiteren Reinigung mit Benzol zweimal gewaschen und dann durch Extrahieren mit Äther im Soxlethapparat die letzen Reste von Toluylnitromethan entfernt.

Das Ammoniumsalz wird am reinsten erhalten durch Einleiten von NH_3 in die Ätherlösung von Toluylnitromethan und zwar in stark glänzenden farblosen und sehr dünnen Blättchen. Das Ammoniumsalz ist sehr wenig beständig. So ist das frisch bereitete, mit Äther gewaschene und auf Ton schnell getrocknete Salz geruchlos, bald jedoch ist der Geruch von Ammoniak wahrzunehmen, in Folge Zerfall des Salzes in Ammoniak und Toluylnitromethan. Auf Ton getrocknet und stehen gelassen verschwindet das Salz in 24^h vollständig, im Uhrglas stehen gelassen, erhält man ein gelbgrünes Öl, Toluylnitromethan. Die Zersetzung lässt sich bedeutend verzögern durch Aufbewahren in geschlossenen Gefässen, namentlich in einer Atmosphäre von Ammoniak.

Gut haltbar ist das Salz beim Aufbewahren unter Äther. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Die frisch bereitete wässrige Lösung reagiert neutral, nach kurzer Zeit tritt jedoch in Folge von Hydrolyse alkalische Reaktion ein; dabei trübt sich die Lösung, da die durch Hydrolyse frei werdende Pseudosäure langsam in ihr unlösliches Isomeres, den wahren Nitrokörper übergeht. Beim Erwärmen der kalten verdünnten Lösung tritt diese Abscheidung von Toluylnitromethan sofort ein. Der Schmelzpunkt des frisch bereiteten Salzes ist 95°.

Natriumsalz.

Diese Verbindung, zuerst von Konowalow hergestellt, wurde aus Toluylnitromethan mit Hilfe von Natriumäthylat als weisses Pulver gewonnen. — Auch dieses Salz lässt sich also direkt aus Toluylnitromethan herstellen. Diggeriert man diesen Körper mit starker Natronlauge etwa 1 : 2 oder 1 : 3, so erhält man unter merklicher Wärmeentwicklung in kurzer Zeit eine dicke breiige Masse, entstanden durch Abscheidung des Natriumsalzes, das in starker Natronlauge sehr schwer löslich ist. Durch Absaugen des Niederschlages, mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Trocknen auf Ton kann man das Salz von unangegriffenem Toluylnitromethan befreien. Ein reineres Produkt erhält man nach Konowalow durch Eintragen von Natriumäthylat in die alkohol. Lösung von Toluylnitromethan.

Durch wiederholtes Waschen mit Alkohol und Trocknen auf Ton erhält man schliesslich das Salz als weisses, staubiges Pulver. Es löst sich sehr leicht in Wasser, beim langsamen Verdunsten dieser Lösung erhält man jedoch das Salz nicht im kryst. Zustande, sondern eine weisse dicke und breiige Masse. In Alkohol ist das Salz auch in der Hitze sehr schwer löslich. Auch aus der alkoholischen Lösung erhält man das Salz amorph; ebenso verliefen andere Versuche, das Salz in Krystallen zu erhalten, erfolglos. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die frisch bereitete wässrige Lösung reagiert neutral, bald tritt auch hier alkalische Reaktion ein. Das trockene Salz ist sehr viel

beständiger als das Ammonsalz; nach längerem Liegen an der Luft tritt jedoch auch hier Zersetzung ein, die sich durch Gelbfärbung und durch das Auftreten eines scharfen an Benzaldehyd erinnernden Geruches anzeigt.

Kaliumsalz.

Analog dem beschriebenen Ammonium- und Natriumsalz verlaufen Bildung und Darstellungsweise der Kaliumverbindung des Toluylnitromethan. Löst man dieses Öl in ungefähr dem gleichen Vol. Alkohol und versetzt diese Lösung mit alkohol. Kali, so tritt zunächst Braunfärbung ein, in kurzer Zeit folgt dann Ausscheidung weniger, gut ausgebildeter Krystalle. Unter merklicher Wärmeentwicklung nimmt diese Abscheidung rasch zu und das Gemisch erstarrt zu einem Krystallbrei. Saugt man die Krystalle ab, so erhält man eine schmierige Masse, denn die Krystalle sind noch stark mit Toluylnitromethan verunreinigt. Da sich das gebildete Kaliumsalz in Äther sehr schwer löst, kann durch Waschen mit diesem Lösungsmittel und zwar zweckmässig im Soxlethapparat, der grösste Teil der Verunreinigungen entfernt werden. — Lässt man den Prozess der Salzbildung nicht in alkoholischer, sondern in Ätherlösung durch Zugabe von alkohol. Kali vor sich gehen, so tritt die Abscheidung der Krystalle sofort ein. Dieselben sind jedoch weniger gut ausgebildet, es wurde deshalb bei der Darstellung der Kaliumverbindung stets nach der zuerst angegebenen Methode verfahren.

Im Gegensatz zur Natriumverbindung löst sich das Kaliumsalz leicht in kaltem und sehr leicht in heissem Alkohol; hier aber kann dem Ammonsalz gegenüber diese Eigenschaft mit Vorteil zur Reinigung unserer Verbindung benützt werden. Diese Reinigung gelingt besonders dann gut, wenn man das Salz in heissem Alkohol löst, dann Wasser zugibt bis zur beginnenden Trübung, durch Erwärmen wieder eine klare Lösung herstellt und diese langsam erkalten lässt. Man erhält dann das Salz in sehr schönen Krystallen, die unten beschrieben sind. Auch bei Darstellung anderer Verbindungen,

die aus Kaliumsalz gewonnen wurden, lag stets das auf angegebene Weise hergestellte Salz zu Grunde.

Konowalow[1]) stellt das Salz aus der Nitroverbindung mittels reinem KOH her und erhält es krystallisiert in gelben Blättchen. Auf angegebene Weise dargestellt und durch Umkrystallisieren aus heissem wässrigen Alkohol gereinigt, gewinnt man das Salz rein weiss und zwar in sehr schönen, grossen, silberglänzenden, schuppigen Blättchen. Das Salz löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. Die frisch bereitete kalte Lösung reagiert neutral, in kurzer Zeit tritt auch hier Hydrolyse ein. Die Beständigkeit des Salzes ist grösser, als die des Ammonium- und Natriumsalzes, es bleibt jedoch ebenfalls beim Aufbewahren nicht vollständig unzersetzt. Nach 8tägigem Stehen über Schwefelsäure konnte auch hier Zersetzung wahrgenommen werden; dieselbe äusserte sich in einem Feuchtwerden des Salzes, letzteres hervorgerufen durch Abscheidung eines gelbgrünen Öles, das den typischen Geruch von Toluylnitromethan zeigte. Beim Aufbewahren an freier Atmosphäre wurde nach vier Wochen diese Erscheinung nicht beobachtet. Aber auch hier ist das Salz nicht unbegrenzt lang haltbar. Während nämlich die frisch bereitete Verbindung sich in kaltem Wasser klar auflöst, erhält man mit Salz, das einige Wochen an trockener Luft lag, eine trübe Lösung. Diese Trübung ist hervorgerufen durch zahlreiche kleine Öltröpfchen von Toluylnitromethan. Auch gegen Wärme ist die Verbindung sehr empfindlich. Bei 105° tritt unter schwacher Gelbfärbung Zersetzung ein. Es kann daher eine Bestimmung von Krystallwasser im Thermostat nicht vorgenommen werden, darüber muss eine Analyse des Salzes Aufschluss geben. Durch rasches Erhitzen tritt unter Feuererscheinung lebhaftes Verpuffen ein.

Die Kaliumbestimmung wurde durch Zersetzen und Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure vorgenommen, die übrigen Bestimmungen auf gewöhnliche Art. Nach den gefundenen Werten hält das Salz 1 Molekül Krystallwasser.

---

[1]) Konowalow: Zentralblatt 1899 I. 1237.

			Gefunden	Berechnet auf 1 Mol H_2O
1. Kaliumbest.	S = 0,2025	K_2SO_4 = 0,0856	18,98	18,89 % K
1. Elementaranalyse	S = 0,1118	CO_2 = 0,1918	46,79	46,34 % C
		H_2O = 0,0533	5,33	4,83 % H
2. Elementaranalyse	S = 0,1120	CO_2 = 0,1914	46,61	46,34 % C
		H_2O = 0,0528	5,27	4,83 % H
1. Stickstoff	S = 0,1331	N = 8,4 cm 20° 706 mm	6,83	6,76 % N

Baryumsalz.

Während man durch die Einwirkung starker Alkalien auf den Nitrokörper direkt die entsprechenden Salze erhalten kann, ist das bei den Erdalkalien nicht der Fall. Da diese Salze jedoch in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, lassen sie sich leicht aus den Alkalisalzen durch doppelte Umsetzung gewinnen. Gibt man zu einer Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes Baryumchlorid, so entsteht in nicht allzu verdünnter Lösung ein dicker, weisser Niederschlag. Wird derselbe schnell abgesaugt, mit Wasser mehrfach gewaschen und auf Ton getrocknet, so erhält man ein sehr feines staubiges Pulver, das Baryumsalz des Toluylnitromethan. In dieser Form hat auch Konowalow[1]) diese Verbindung gewonnen. Man kann sie jedoch auch krystallisiert erhalten. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, löst sich jedoch in beträchtlicher Menge in heissem Wasser und fällt beim Erkalten in schönen kleinen Prismen aus. Dieselben erhält man noch besser ausgebildet durch Lösen des Salzes in heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist; bei langsamen Abkühlen erhält man dann kleine, rein weisse Krystalle, die sich unter dem Mikroskop als kurze quadratische Prismen erkennen lassen.

Im Gegensatz zum Kaliumsalz löst sich unsere Verbindung weder in heissem noch in kaltem Alkohol, desgleichen ist sie unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungs-

[1]) Konowalow: Zentralblatt 1899. I. 1237.

mitteln. Wie die Analyse zeigt, krystallisiert das Baryumsalz mit 1 Mol Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es beständig; bei längerem Kochen mit Wasser tritt geringe Zersetzung ein. Das gebundene Krystallwasser wird bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure langsam abgegeben. Obwohl das Baryumsalz viel beständiger ist als die entsprechende Kaliumverbindung, so tritt auch hier schon bei einer Temperatur von 100—105° merkliche Zersetzung ein; die Feststellung des Krystallwassergehaltes muss daher durch Analyse geschehen. Die so gefundenen Zahlen weisen auf eine Verbindung mit 1 Mol Wasser. Die Baryumbestimmung wurde durch Zersetzen und Abrauchen einer abgewogenen Menge Substanz mit Schwefelsäure vorgenommen.

			Gefunden	Berechnet auf 1 Mol H_2O	
1.	S = 0,0470	$BaSO_4$ = 0,0240	= 30,06	30,17	% Ba
2.	S = 0,1457	N = 7,8 cm³ 20° 717 mm	= 5,88	6,15	% N

Strontiumsalz.

Diese Verbindung, deren Herstellung der vorhergehenden Baryumverbindung völlig analog ist, erhält man zunächst nach Waschen und Trocknen auf Ton ebenfalls als weisses staubiges Pulver. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen, wie beim Baryumsalz. Auf gleiche Weise kann man auch den Körper krystallisiert erhalten, hierbei bilden sich jedoch nicht Prismen, sondern kleine weisse Blättchen, die sich rosettenförmig zusammenlagern. Bei 100—105° tritt ebenfalls merkliche Zersetzung ein; die Strontium- und Stickstoffbestimmung lassen jedoch ersehen, dass auch diese Verbindung 1 Mol. Wasser gebunden hält.

			Gefunden	Berechnet auf 1 Mol. H_2O
1.	S = 0,0497	$SrSO_4$ = 0,0224	Sr = 21,50	21,59 % Sr
2.	S = 0,0716	N = 4,6 cm³; 20° 716 mm	N = 7,05	6,90 % N

Kalziumsalz.

Konowalow,[1]) derdieses Salz „aus der wässrigen Lösung der Kaliumverbindung durch Ausfällen mit Chlorkalzium“

[1]) Konowalow Zentralblatt 1899 I. 1237.

erhält, beschreibt es als weisses, sehr beständiges Pulver. Es lassen sich jedoch auch hier aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung beim Erkalten Krystalle erhalten und zwar bei sorgfältiger Krystallisation sehr kleine weisse Krystallflitter, die unter dem Mikroskop quadratischen Tafeln gleichen. Bei schnellem Abkühlen erhält man meist grössere Gebilde in Form von stark silberglänzenden Blättchen. Die Löslichkeit des Körpers in heissem Wasser ist geringer wie beim Strontiumsalz, das seinerseits von Wasser wieder weniger leicht gelöst wird, als die entsprechende Baryumverbindung. Auch hier verursacht eine Temperatur von 100° schon merkliche Zersetzung. Das Salz krystallisiert ebenfalls mit 1 Mol. Wasser.

Von allen dargestellten Salzen des Toluylnitromethans sind die, der eben beschriebenen Endalkalien am beständigsten. Weniger haltbar sind die ebenfalls besprochenen Kalium- und Natriumsalze, während der grösste Teil der analogen Schwermetallverbindungen sehr leicht zersetzlich ist.

Eisensalze.

Analog allen Schwermetallsalzen, auf einfache Weise aus der wässrigen Lösung der Kaliumverbindung durch doppelte Umsetzung mit Eisenchlorid gewonnen, erhält man das Eisensalz als dicken rotbraunen Niederschlag, der nach Waschen mit Wasser, schnellem Absaugen und Trocknen auf Ton ein braunrotes, hartes Pulver darstellt. Aus Wasser lässt sich der Körper nicht umkrystallisieren, denn er ist in der Kälte sehr schwer löslich; mit heissem Wasser tritt aber Zersetzung unter Abscheidung einer schmierigen Masse ein. In Äther sowohl, wie im Alkohol ist das Salz leicht mit tief rotbrauner Farbe löslich. Beim Verdunsten dieser Lösungen erhält man aber keine Krystalle oder festes Salz, sondern in beiden Fällen eine schmierige braune Masse. Das Eisensalz ist sehr unbeständig, nach kurzer Zeit tritt Zersetzung ein unter Bildung einer dicken harzigen braunen Masse.

Das Eisensalz ist insofern von Interesse, als bei Zugabe von Eisenchlorid zur Lösung der freien Isonitroverbindung

eine schöne rotviolette bis rote Färbung entsteht, die besonders von Chloroform oder Benzol schön aufgenommen wird. Gibt man nun zur verdünnten Lösung des Kaliumsalzes einige Tropfen Eisenchlorid und schüttelt mit Chloroform oder Benzol, so wird die zuerst entstehende Fällung des Eisensalzes ebenfalls mit schön roter Farbe von dem betreffenden Lösungsmittel aufgenommen. Demnach ist die charakteristische Reaktion der freien Isonitroverbindung auf diese Salzbildung zurückzuführen.

Gibt man zur wässrigen Lösung von Kaliumsalz Ferrochlorid, so erhält man eine hellgelbe Fällung bezw. ein hellgelbes staubiges Pulver; nach einigen Stunden beginnt es sich dunkler zu färben, um dann völliger Zersetzung anheimzufallen.

Zinksalz.

Der weisse, dicke Niederschlag, der durch doppelte Umsetzung der Kaliumverbindung mit Zinksulfat erhalten wird, bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver, das in heissem Wasser etwas löslich ist. Aus dieser Lösung erhält man beim Erkalten das Salz in krystallinischer Form. Nach dreiwöchentlichem Liegen an der Luft war eine Veränderung nicht wahrzunehmen, beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäss war jedoch nach drei Monaten völlige Zersetzung eingetreten.

Mangansalz.

Mit Mangansulfat oder -accetat liefert das Kaliumsalz einen dicken fleischfarbenen Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Gibt man jedoch die verdünnten heissen Lösungen von Kaliumsalz und Mangansulfat zusammen, so bleibt die Lösung zunächst klar; beim Erkalten scheiden sich dann aber kleine, dünne, sechsseitige Blättchen aus, die sehr schön hellrot gefärbt sind. Die Beständigkeit des Mangansalzes ist nicht gross; nach drei Wochen war völlige Zersetzung eingetreten.

Kobalt- und Nickelsalze.

Während die angegebenen Schwermetallsalze sich alle nach einiger Zeit zersetzen, war am Kobalt- und Nickelsalz nach vier Monaten eine Zersetzung nicht wahrzunehmen. Die Darstellung geschieht durch doppelte Umsetzung mit den betreffenden Nitraten. Das Kobaltsalz ist von fleischroter Farbe, das Nickelsalz ein gelbgrünes missfarbenes Pulver. Beide Verbindungen sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Bleisalz.

Mit Bleinitrat durch doppelte Umsetzung erhalten, bildet das Bleisalz ein schwach rötliches Pulver, das in heissem Wasser in geringem Masse löslich ist. Es ist wenig beständig, nach einigen Monaten kann die vor sich gegangene Zersetzung deutlich wahrgenommen werden.

Quecksilberoxydsalz.

Die Fällung, die man mit Merkurichlorid erhält, ist weiss, färbt sich jedoch sehr bald gelblich. Frisch bereitetes Merkurisalz ist in Alkohol sehr leicht löslich, aus dieser Lösung wird es durch viel Wasser wieder abgeschieden. Das weisse Salz ist wenig beständig; bei raschem Erhitzen tritt ziemlich heftiges Verpuffen ein.

Quecksilberoxydulsalz.

Ein hell- bis gelbgrünes, sich bald dunkler färbendes Salz erhält man mit dem Oxydulsalz. Nach einigen Tagen ist völlige Zersetzung unter Bildung einer tiefgrünen schmierigen Masse eingetreten. Im Gegensatz zum Merkurisalz löst es sich nicht im Alkohol; beim Erwärmen mit diesem Lösungsmittel tritt Reduktion unter Abscheidung von grauem metallischen Quecksilber ein.

Kupfersalz.

Das Kupfersalz hat schon Konowalow [1]) hergestellt und seine Löslichkeit im Äther erwähnt. Frisch bereitet ist es

[1]) Konowalow; Zentralblatt 1899 I. 1237.

hellbraun, färbt sich aber bald dunkler und zersetzt sich in wenigen Stunden. Aus der Ätherlösung wird beim Verdunsten kein festes Salz oder Krystalle erhalten, sondern eine braune amorphe Masse.

Silbersalz.

Mit Silbernitrat erhält man aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes eine dicke gallertartige weissgelbe Fällung. Die Silberverbindung zersetzt sich ausserordentlich rasch; schon in wenigen Sekunden tritt Dunkel-, schliesslich Schwarzfärbung ein. Durch die Einwirkung des Lichtes ist diese schnelle Zersetzung nicht hervorgerufen, denn die im Dunkeln hergestellte und im Dunkeln aufbewahrte Verbindung erleidet in der gleichen Zeit diese Veränderung.

Kadmiumsalz.

Das Salz stellt ein weisses, in heissem Wasser, Alkohol und Äther nicht lösliches Pulver dar. Es ist im Gegensatz zu den meisten Metallsalzen beständig; nach ½ Jahre ist eine Veränderung nicht wahrnehmbar.

Uransalz.

Mit Urannitrat erhält man einen orangefarbenen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver liefert. In Wasser und Äther unlöslich, erhält man jedoch mit Alkohol eine schöne goldgelbe Lösung. Nach 6 Monaten ist das Salz noch unverändert.

Darstellung von -m-Toluylsäure aus -m-Toluylnitromethan durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr.

Bekanntlich lassen sich Nitroalkyle durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre leicht in die entsprechenden Karbonsäuren mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome umwandeln. Beim Phenylnitromethan, das ja als phenyliertes Nitromethan betrachtet werden kann, wurde diese Umsetzung ebenfalls beobachtet; Benzoesäure und Hydroxylamin[1]) waren die Produkte dieser Reaktion. Auf gleiche

[1]) s. Gabriel, M. Koppe B. 19; 1145

Weise musste demnach unser Nitrokörper, als das nächste Homologe von Phenylnitromethan, -m- Toluylsäure liefern; eine Säure, die schon nach einer Reihe anderer Methoden gewonnen wurde.[1])

Um diese Frage zu lösen, wurden 5 g Toluylnitromethan mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure im starkwandigen Rohr eingeschmolzen und während einer Stunde auf 140 ° erhitzt. Bei diesem ersten Versuche platzte das Rohr; jedenfalls in Folge plötzlicher Zersetzung des Toluylnitromethans. Als jedoch sehr langsam und vorsichtig erhitzt wurde, gelang es, die Temperatur 2 h auf 140 ° zu halten. Das Reaktionsprodukt war eine dicke ölige schwarze Masse und darüber stehend eine braune wässrige Schicht. Um daraus die gebildete Säure zu isolieren, wurde der gesamte Rohrinhalt mit Sodalösung tüchtig ausgekocht und nach dem Filtrieren von einer braunen dicken Masse eine klare hellgelbe Lösung erhalten. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel daraus ein gelb gefärbter fester Körper.

a) Durch kochendes Wasser ging nur ein sehr kleiner Teil des Niederschlages in Lösung; aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten gelb gefärbte feine Nadeln ab, sie schmolzen bei 82°; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden weisse sehr feine Nadeln erhalten mit dem Schmelzpunkt 85°. Infolge der geringen Menge wurden sie nicht weiter untersucht.

b) Der mit verdünnter Säure gefällte Niederschlag ging jedoch mit verdünntem heissem Alkohol zum grössten

---

[1]) Ahrens Zeitschrift f. Chemie 1869. 102.
Tawildarow Zeitschrift f. Chemie 1870. 419.
Brückner B. 9, 406 1.
Ador-Rilliet B. 12, 2300.
Ahrens Zeitschrift f. Chemie 1869. 106.
Wurtz Comptes rendus 70. 350 (B. 5. 427).
R. Fittig B. 5, 954.
v. Richter B. 5, 426; B 8, 1420.
Böttinger Annalen 168, 253.
Weith-Landolt B. 8, 720.
C. Jacobsen B. 14, 2349.

Teil in Lösung, beim Erkalten schieden sich mittelgrosse gelbliche spiessige Krystalle ab, die unscharf bei 100° schmelzen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem heissem Alkohol konnte ich dieselben rein weiss erhalten, der Schmelzpunkt war dann 105°. Durch erneutes Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure ergaben sich Krystalle, die die bekannten Formen der -m- Toluylsäure zeigten und aus kleinen prismatischen Krystallen zusammengesetzt waren. Sie schmolzen scharf bei 107°. Der Schmelzpunkt der hier gebildeten -m- Toluylsäure, über den in der Literatur noch verschiedene Angaben bestehen und der sich durch die geringsten Verunreinigungen stark erniedrigt ist also der gleiche wie bei der -m- Toluylsäure, die aus dem oben untersuchten Rohöl isoliert wurde. (s. P. 54.). Die Analysenzahlen der erhaltenen Säure sind folgende:

					Berechnet auf $C_8\ H_8\ O_2$
S = 0,1326	CO_2	0,3426	% C	70,46	70,59
	H_2O	0,0702	% H	5,92	5,88

das Ausgangsprodukt, eine -m- Verbindung, die übereinstimmenden Eigenschaften von Krystallform und Schmelzpunkt mit -m- Toluylsäure, die gefundene Zusammensetzung bestimmen das erhaltene Reaktionsprodukt als -m- Toluylsäure.

Oxydation vom -m-Toluylnitromethan zu Isophtalsäure.

Wie in vorigem Versuche gezeigt wurde, geht die Umwandlung von Toluylnitromethan in -m-Toluylsäure durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck leicht von statten. Es lag nahe, diese Oxydation zu steigern, bis zur Bildung der -m-Phtalsäure; wodurch eine neue Bildungsweise dieser Verbindung gegeben wurde, was zugleich einen neuen zwingenden Beweis für die 1—3 Stellung der Seitenketten unseres Nitrokörpers bedeutet. Diese Oxydation zu Isophtalsäure, die selbst schon nach einer Reihe anderer Methoden

dargestellt wurde, wurde in alkalischer Lösung vorgenommen.[1])

Reines Toluylnitromethan wurde in Kalilauge 1 : 3 gelöst und zu dieser Lösung etwas mehr einer konzentrierten Lösung von Permanganat zugegeben, als der Reaktionsgleichung entspricht. Die zuerst in die alkalische Lösung eingetragenen Teile des Oxydationsmittels entfärbten sich sofort; nach Zugabe der gesamten Menge blieb die rote Farbe bestehen. Dieses Gemisch wurde noch 3^h auf dem Wasserbade erhitzt, wobei schon nach 2^h die Färbung vollständig verschwunden war. Von dem entstandenen Mangandioxyd abfiltriert, wurde die so erhaltene klare, farblose Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, dadurch fiel ein Körper in weissen dichten Flocken aus, der nach dem Abnutschen, Trocknen Umkrystallisieren aus heissem Wasser ein kaum krystallinisches, weisses sandiges Pulver lieferte. Die gefundenen Analysenzahlen legen die Vermutung einer Verunreinigung mit gebildeter Toluylsäure nahe.

			Berechnet $C_8H_8O_4$
S = 0,0864	CO_2 = 0,1934	% C = 61,05	57,83
	H_2O = 0,0320	% H = 4,14	3,61

Durch Destillation mit Wasserdampf wurde versucht, dieselbe abzutreiben, es ging dabei auch ein weisser Körper über, der sich im Kühlrohr in weissen Krystallen absetzte, die denen von -m- Toluylsäure glichen und den Schmelzpunkt 93 zeigten. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil wurde aus heissem Wasser nochmals umkrystallisiert und dadurch feine weisse Prismen erhalten. Die Krystalle sublimierten bei ungefähr 340°, vorher trat deutliches Schmelzen ein.

---

1) Fittig-Velguth An. 148, 11.
Weith-Landolt B. 8, 721.
V. Meyer An. 156, 275.
Ador-Meyer An. 159, 16.
Barth An. 159, 228.
Richter B. 6, 876, 879.
Conrad B. 6, 1395.
Baeyer An. Spl. 7, 4.
Baeyer An. 166, 334.
Krinos B. 10, 1494.
Schreder An. 172, 94.
Sandmeyer B. 18, 1499.
Kipping B. 21, 45.
Villiger An. 276, 256.
Graebe Kraft B. 39, 799.
Graebe Kraft B. 39, 2509.
Kunckell B. 39, 3146.
Kunckell B. 41, 3048.
Einhorn B. 42, 4837.

Die Analyse gibt folgende Werte:

			Berechnet $C_8 H_6 O_4$	
S = 0,1425	CO_2 = 0,3027	% C	57,92	57,83
	HO = 0,0483	% H	3,79	3,61

Durch diese Zusammensetzung und die angegebenen Eigenschaften, wodurch sich die gefundene Säure von Phtalsäure und Terephtalsäure unterscheidet, wird sie als -m- oder Isophtalsäure gekennzeichnet. Wie der Versuch zeigte, geht die Bildung von Isophtalsäure aus Toluylnitromethan mit Permanganat in alkalischer Lösung sehr leicht vor sich; die Ausbeute beträgt ungefähr 85 %.